

# **INAUGURAL – DISSERTATION**

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich – Mathematischen

Gesamtfakultät

der Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

Vorgelegt von

M. Sc. Johannes Werner

aus Freiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 17.04.2019

---



**Experimentelle Untersuchungen der Magnetisierung  
und der Elektronenspinresonanz an  
Übergangsmetallverbindungen mit konkurrierenden  
Wechselwirkungen**

Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

Prof. Dr. Maurits W. Haverkort

---

## Experimental Investigations of Transition Metal Oxides with Competing Interactions by means of Magnetisation and Electron Spin Resonance Measurements

– This work presents studies of static and dynamic magnetic properties of transition metal oxides with competing interactions. Competing interactions in frustrated systems as well as the interplay of diverse degrees of freedom are studied, e.g. in multiferroics and magnetoelectrics. The investigations were carried out by high-frequency/high-field electron spin resonance and magnetisation measurements in magnetic fields up to 60 T. Studies of the frustrated sodium iron phosphite indicate weak magnetic anisotropy and short-range spin order that persists well above the ordering temperature. Short-range correlations up to at least  $5T_N$  are also observed in the layered antimonides  $M\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ( $M = \text{Na, Li}$ ). Detailed investigations of the phase diagram and the antiferromagnetic resonances reveal the crucial role of magnetic anisotropy for the competing phases. The interplay of presumably low dimensional magnetism, electric and structural degrees of freedom in  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  leads to a complex magnetic phase diagram. The evaluation of the antiferromagnetic resonances excludes the first field-induced phase as a spin-flop phase. However, the dynamic response of the second phase ( $B > 18$  T) is spin-flop-like. The interplay of magnetic and electric degrees of freedom is critical for the magnetic properties of the multiferroics and magnetoelectrics  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $M\text{TiO}_3$  ( $M = \text{Ni, Co}$ ), and  $\text{LiFePO}_4$ . Low-energy magnetic excitations of the multiferroic  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , associated with a canted magnetic moment, indicate sizeable Dzyaloshinskii-Moriya interactions. The antiferromagnetic resonances of  $\text{LiFePO}_4$  exhibit a large antiferromagnetic resonance gap, corresponding to a considerable anisotropy. Spin-flop-like anomalies at 32 T in magnetisation measurements confirm the large anisotropy.

---

---

**Experimentelle Untersuchungen der Magnetisierung und der Elektronenspinresonanz an Übergangsmetallverbindungen mit konkurrierenden Wechselwirkungen** – Die vorliegende Arbeit behandelt die experimentelle Untersuchung der statischen und dynamischen magnetischen Eigenschaften von Übergangsmetalloxiden mit konkurrierenden Wechselwirkungen. Dabei werden sowohl konkurrierende magnetische Wechselwirkungen in frustrierten Systemen als auch das Zusammenspiel verschiedener Freiheitsgrade z.B. in Multiferroika bzw. Magnetoelektrika untersucht. Als wichtigste experimentelle Methode dient die Hochfrequenz/Hochfeld-Elektronenspinresonanz-Spektroskopie, welche zusammen mit Messungen der Magnetisierung in Magnetfeldern bis 60 T eingesetzt wurde. Die Messungen zeigen für den frustrierten Ferrimagneten Natriumeisenphosphit eine geringe magnetische Anisotropie und kurzreichweitige Spinordnung weit oberhalb der Ordnungstemperatur. Kurzreichweitige Spinordnung bis etwa  $5T_N$  zeigt sich auch in den geschichteten Antimoniden  $MNi_2SbO_6$  ( $M = Na, Li$ ). In diesen stellt die detaillierte Untersuchung der Phasendiagramme und der antiferromagnetischen Resonanzen die wichtige Rolle der Anisotropie für die konkurrierenden Phasen heraus. In  $Li_2FeSiO_4$  führt das Zusammenspiel von vermutlich niedrigdimensionalem Magnetismus, elektronischen und strukturellen Freiheitsgraden zu einem komplexen magnetischen Phasendiagramm. Aus der Analyse der antiferromagnetischen Resonanzmoden wird die erste magnetfeldinduzierte Phase als Spin-Flop Phase ausgeschlossen und die Anregungen der zweiten Phase ( $B > 18$  T) als Anregungen einer Spin-Flop Phase interpretiert. Entscheidend für die magnetischen Eigenschaften der Multiferroika bzw. Magnetoelektrika  $\alpha-Cu_2V_2O_7$ ,  $MTiO_3$  ( $M = Ni, Co$ ) und  $LiFePO_4$  ist das Zusammenspiel von magnetischen und elektrischen Freiheitsgraden. Im Multiferroikum  $\alpha-Cu_2V_2O_7$  wird eine ferrimagnetische Resonanzmode beobachtet, deren Frequenzabhängigkeit auf große Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkungen hindeutet.  $LiFePO_4$  weist eine große Anregungslücke der antiferromagnetischen Resonanzen auf, aus der eine große Anisotropie hervorgeht. Magnetisierungs-Messungen bestätigen dies durch einen Spin-Flop-artigen Übergang bei 32 T.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>1. Theoretischer Hintergrund</b>	<b>15</b>
1.1. Hamiltonian der 3d-Übergasmetalloxide	15
1.1.1. Hamiltonoperator eines Atoms	15
1.1.2. Spin-Bahn-Kopplung	16
1.1.3. Hundsche Regeln	17
1.1.4. Atom im Magnetfeld	18
1.1.5. Kristallfeld und Ligandenfeldtheorie	18
1.1.6. Effektiver Spin Hamiltonian	21
1.1.7. Wechselwirkungen der magnetischen Momente	22
1.2. Elektronenspinresonanz	25
1.2.1. Paramagnetische Resonanzen	25
1.2.2. Kollektive Anregungen	26
<b>2. Experimentelle Grundlagen</b>	<b>29</b>
2.1. Elektronenspinresonanz	29
2.1.1. Hochfeld/Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz	29
2.1.2. Elektronenspinresonanz in gepulsten Magnetfeldern	31
2.1.3. X-Band Elektronenspinresonanz	32
2.2. Magnetometrie	33
2.2.1. SQUID-Magnetometer	33
2.2.2. Vibrationsmagnetometer	34
2.2.3. Pulsfeld-Magnetometrie	35
2.3. Einkristall Orientierung	36
2.4. Messungen	36
<b>3. Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>39</b>
3.1. Spinwellen in $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$	39
3.1.1. Kristallstruktur und Magnetisierung	39
3.1.2. Elektronenspinresonanz	41
3.1.3. Diskussion und Einordnung der Ergebnisse	47
3.2. Phasendiagramme und Spinwellen in $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	51
3.2.1. Kristallstruktur und Wechselwirkungen	51
3.2.2. Magnetisierung	52
3.2.3. Elektronenspinresonanz	57
3.2.4. Zusammenfassung und Diskussion	60
3.3. Phasendiagramme und Spinwellen in $\text{M}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ mit $\text{M} = \text{Li}$ und $\text{Na}$	63
3.3.1. Kristallstruktur und Neutronenstreuung	63
3.3.2. Magnetisierung als Funktion der Temperatur	65
3.3.3. Magnetisierung als Funktion des externen Magnetfeldes	67

3.3.4.	Magnetische Phasendiagramme . . . . .	69
3.3.5.	Elektronenspinresonanz . . . . .	70
3.3.6.	Vergleich und Diskussion der Ergebnisse . . . . .	73
3.3.7.	Zusammenfassung . . . . .	75
3.4.	Phasendiagramm und Spinwellen in $\text{LiFePO}_4$ . . . . .	77
3.4.1.	Kristallstruktur und Neutronenstreuung . . . . .	78
3.4.2.	Magnetisierungs-Messungen . . . . .	79
3.4.3.	Phasendiagramm . . . . .	85
3.4.4.	Elektronenspinresonanz in gepulsten Magnetfeldern . . . . .	86
3.4.5.	Elektronenspinresonanz in statischen Magnetfeldern . . . . .	92
3.4.6.	Elektronenspinresonanz bei X-Band Frequenzen . . . . .	95
3.4.7.	Substitutionsdefekte, Anregungen höherer Energieniveaus und Eisenoxid-Fremdphasen . . . . .	96
3.4.8.	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	101
3.5.	Spinwellen in $\gamma_{\text{II}}\text{-Li}_2\text{FeSiO}_4$ . . . . .	105
3.5.1.	Kristallstruktur und magnetische Struktur . . . . .	105
3.5.2.	Phasendiagramm . . . . .	106
3.5.3.	Elektronenspinresonanz in statischen und gepulsten Magnetfeldern . . . . .	107
3.5.4.	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	113
3.6.	Phasendiagramm und Spinwellen in $\text{NiTiO}_3$ und $\text{CoTiO}_3$ . . . . .	115
3.6.1.	Kristallstruktur und Neutronenstreuung . . . . .	115
3.6.2.	Magnetisierung und Phasendiagramm . . . . .	117
3.6.3.	X-Band Elektronenspinresonanz . . . . .	124
3.6.4.	Hochfrequenz- und Hochfeld-Elektronenspinresonanz von $\text{NiTiO}_3$ . . . . .	127
3.6.5.	Hochfrequenz- und Hochfeld-Elektronenspinresonanz von $\text{CoTiO}_3$ . . . . .	132
3.6.6.	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	135
<b>4.</b>	<b>Gesamtzusammenfassung</b>	<b>139</b>
<b>A.</b>	<b>Anhang</b>	<b>143</b>
A.1.	Ergänzungen zu $\text{NiTiO}_3$ und $\text{CoTiO}_3$ . . . . .	143
A.2.	Ergänzungen zu $\gamma_{\text{II}}\text{-Li}_2\text{FeSiO}_4$ . . . . .	145
A.3.	Ergänzungen zu $\text{LiFePO}_4$ . . . . .	146
A.4.	Konstruktion und Bau eines V-Band Resonators . . . . .	148
A.5.	Spinwellen in $\text{PbCu}_3\text{TeO}_7$ . . . . .	152
	<b>Liste der Teilveröffentlichungen</b>	<b>155</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>157</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>175</b>



# Einleitung

Die digitale Revolution führte zu einer rapiden Weiterentwicklung des Datentransfers, der Datenspeicherung und der Informations- und Datenverarbeitung. Die Dimensionen dieses Fortschritts werden im Mooreschen Gesetz [139] deutlich. Sinngemäß sagt dieses eine Verdopplung der Transistoren pro Flächeneinheit eines integrierten Schaltkreises aller ein bis zwei Jahre voraus. Diese Regel entspricht somit einem exponentiellen Wachstum der Rechenleistung von Prozessoren. Physikalische und wirtschaftliche Grenzen werden jedoch in den kommenden Jahren diese über 50 Jahre geltende Gesetzmäßigkeit für traditionelle Prozessoren verletzen [138]. Zur Aufrechterhaltung dieses Fortschritts sind neue Technologien und neue Ansätze erforderlich. Die Spintronik bietet eine Möglichkeit, die Rechenleistung von Prozessoren auch in der Zukunft zu vergrößern. In der Spintronik wird nicht nur die elektrische Ladung zur Informationsdarstellung und -Verarbeitung, sondern auch das durch den Spin erzeugte magnetischen Moment genutzt.

Den vielversprechendsten Unterbereich der Spintronik bilden dabei die spintronischen Bauelemente auf Basis von Antiferromagneten [86, 148]. Diese antiferromagnetischen spintronischen Bauelemente können die Basis für Terahertz-Informationstechnologien oder auch künstliche neuronale Netzwerke darstellen [87]. Entscheidende Relevanz bei diesen Technologien haben dabei die Manipulation und das Auslesen der antiferromagnetischen Zustände mittels elektrischer Signale. Dies ist intrinsisch in antiferromagnetischen Materialien möglich, bei denen elektrische und magnetische Freiheitsgrade verknüpft sind. Solche Systeme werden als magnetoelektrische Antiferromagneten bezeichnet [56]. Aus dieser Materialklasse stechen besonders Multiferroika heraus, bei denen magnetische und elektrische Freiheitsgrade verknüpft sind. Bei diesen existieren gleichzeitig ferroelektrische und magnetische Ordnung<sup>1</sup> [49].

Die Mechanismen der Kopplung zwischen den magnetischen und den elektrischen Freiheitsgraden sind dabei vielfältig. Eine nicht-zentralsymmetrische langreichweitige magnetische Ordnung kann zum Beispiel zu Gitterverzerrungen führen, die zu einer elektrischen Polarisation des Materials führen. Die magnetischen und elektrischen Freiheitsgrade sind dann in natürlicher Weise miteinander verbunden, da die Polarisation direkt aus der magnetischen Ordnung resultiert. Diesen Mechanismus beobachtet man beispielsweise in einigen

---

<sup>1</sup> Früher wurden nur Materialien mit mindestens zwei ferroischen Ordnungsphänomenen als Multiferroika bezeichnet. Heutzutage werden Materialien mit ferroelektrischer und ferro-, ferri-, und antiferromagnetischer Ordnung als Multiferroika bezeichnet. [49]

magnetisch frustrierten Systemen. Die Frustration verhindert eine gleichzeitige Energieminimierung aller Wechselwirkungsenergien der Spins. Durch diese konkurrierenden Wechselwirkungen liegt eine große Zahl an entarteten Spinzuständen in den Systemen vor. Diese Entartung kann durch Gitterverzerrungen aufgehoben werden, die die Symmetrie des Systems verkleinern.

Aus diesem Grund sind nicht nur Materialien mit magnetoelastischen Kopplungen Gegenstand aktueller Untersuchungen, sondern auch Dreiecksgitter-Antiferromagnete oder Antiferromagnete realisiert auf hexagonalen Kristallgittern [210, 235]. Bei diesen Antiferromagneten entsteht durch die geometrische Anordnung der Spins oft Frustration. Gegenstand von Untersuchungen sind ebenfalls Materialien mit komplexeren Austauschpfaden, aus denen eine komplexe Spinordnung und konkurrierende magnetische Phasen folgen.

Übergangsmetallverbindungen stellen eine ideale Materialklasse zur Untersuchung solcher Systeme dar, da bei ihnen die  $3d$ -Elektronen eine große Rolle spielen. Aufgrund des großen Überlapps<sup>2</sup> der Wellenfunktionen der  $3d$ -Elektronen mit benachbarten Ionen treten starke Wechselwirkungen und magnetokristalline Anisotropien auf. Die  $3d$ -Elektronen weisen zudem einen hohen Grad an Lokalisierung auf, die zur Ausbildung von Frustration notwendig ist. Die Übergangsmetalloxide bieten somit einen Ausgangspunkt, um eine Vielzahl an Spin-Systemen auf verschiedenen Kristallgittern zu realisieren. Diese Systeme weisen durch den besonderen Charakter der  $3d$ -Elektronen oft Kopplungen zwischen den magnetischen Freiheitsgraden und den elastischen oder elektrischen Freiheitsgraden auf.

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften wurden in dieser Arbeit Magnetisierungs-Messungen durchgeführt. Weitere Untersuchungen erfolgten mit Hochfrequenz-/Hochfeld-Elektronenspinresonanz. Die Messungen sowohl der statischen als auch der dynamischen magnetischen Eigenschaften erfolgte jeweils in einem großen Temperatur- und Magnetfeldbereich.

Die Arbeit gliedert sich folgendermaßen: In Kapitel 1 wird auf die theoretischen Grundlagen des Magnetismus in den Übergangsmetallverbindungen eingegangen. Es folgt ein kurzer Abschnitt über die Elektronenspinresonanz. Kapitel 2 beschreibt die experimentellen Grundlagen, die verwendeten Messgeräte sowie die Probenpräparation. Am Ende dieses Kapitels wird eine Übersicht über die durchgeführten Messungen gegeben. Die experimentellen Resultate werden in Kapitel 3 vorgestellt. Die Messergebnisse zu dem Spin  $S = 5/2$  Dreiecksgitter-Antiferromagneten  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  werden in Abschnitt 3.1 diskutiert. Abschnitt 3.2 behandelt das magnetische Phasendiagramm sowie die ferrimagnetischen Anregungen des multiferroischen  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Die Phasendiagramme und Anregungen der Phasen der hexagonalen Kristallsysteme  $M_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ( $M = \text{Li, Na}$ ) werden in Abschnitt 3.3 vorgestellt. Im folgenden Abschnitt 3.4 wird das magnetische Phasendiagramm des

---

<sup>2</sup> Der Überlapp erfolgt dabei als direkter Austausch oder Superaustausch über zwischenliegende Atome bzw. Ionen.

---

magnetoelektrischen  $\text{LiFePO}_4$  sowie die Spin-Anregungen bei kleinen Energien diskutiert. Die magnetischen Anregungen des  $\gamma_{\text{II}}$ - $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  werden in Abschnitt 3.5 vorgestellt. Der letzte Abschnitt 3.6 dieses Kapitels beschäftigt sich mit dem Magnetismus der ebenfalls magnetoelektrischen Titanate  $\text{NiTiO}_3$  und  $\text{CoTiO}_3$ . Am Ende der Arbeit erfolgt die Zusammenfassung der wichtigsten Resultate der Messungen.



# 1. Theoretischer Hintergrund

## 1.1. Hamiltonian der 3d-Übergasmetalloxide

In diesem Kapitel wird der Hamiltonian der Übergangsmetalloxide, die lokalisierte Elektronen besitzen, eingeführt. Dabei wird auf den Magnetismus einzelner Atome und im weiteren auf die Wechselwirkungen derer magnetischen Momente eingegangen. Entscheidend für den Magnetismus der Übergangsmetallionen sind teilweise gefüllte  $d$ -Schalen. Die hier beschriebenen Grundlagen stammen aus den Lehrbüchern von S. Blundell [15], A. Abragam und B. Bleaney [2], P.A. Cox [36], C. Lacroix, P. Mendels u.a. [116], W. Nolting und A. Ramakanth [152], D. Stancil und A. Prabhakar [198] und D. Khomskii [96].

### 1.1.1. Hamiltonoperator eines Atoms

Der Hamiltonoperator eines Elektrons, das an einen Atomkern gebunden ist, lautet im Schwerpunktsystem

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r} \quad (1.1)$$

Der erste Term stellt dabei die kinetische und der zweite Term die potenzielle Energie dar. Dabei sind  $m_e$  die Masse des Elektrons<sup>1</sup>,  $p$  der Impulsoperator,  $Z$  die Kernladungszahl und  $r$  der Abstand des Elektrons vom Atomkern.

Bei einer Erweiterung dieses Modells auf  $N$  Elektronen, die an einen Atomkern gebunden sind, erhält man

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{e^2}{2|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \quad (1.2)$$

Die ersten beiden Terme beschreiben, wie in Hamiltonian 1.1, die kinetische und potenzielle Energie des Elektrons  $i$ . Der dritte Term gibt die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Elektronen  $i$  und  $j$  wieder. Durch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen ist die Lösung dieses Hamiltonians für  $N > 1$  sehr aufwendig. Aus diesem Grund löst man den Hamiltonian oft in einer Molekularfeldnäherung. Dabei wird angenommen, dass sich jedes

---

<sup>1</sup> Es wurde angenommen, dass die Kernmasse  $m_k$  viel größer als die Elektronenmasse  $m_e$  ist ( $m_k \gg m_e$ ).

Elektron in einem Potenzial bewegt, das durch die anderen Elektronen entsteht. Für den Hamiltonian ergibt sich somit

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \frac{Ze^2}{r_i} + V_i(r_i) \right) \quad (1.3)$$

mit dem Zentralpotential  $V_i(r_i)$  des  $i$ -ten Elektrons. In Kugelkoordinaten ergeben sich damit die Wellenfunktionen eines Elektrons aus dem Produkt einer Radialfunktion  $R_{n,l}(r_i)$ , einer winkelabhängigen Funktion  $Y_l^{m_l}(\theta_i, \phi_i)$  und einer Funktion  $\chi(m_s)$ , die den Spin Zustand<sup>2</sup> berücksichtigt.

$$\psi(r_i, \theta_i, \phi_i)_{n(i), l(i), m_{l(i)}, s(i), m_{s(i)}} = R_{n(i), l(i)}(r_i) Y_{l(i)}^{m_{l(i)}}(\theta_i, \phi_i) \chi(m_{s(i)}) \quad (1.4)$$

mit der Hauptquantenzahl  $n$ , der Drehimpulsquantenzahl  $l$  die Werte von 0 bis  $n - 1$  annehmen kann, der magnetische Quantenzahl  $m_l$  die von  $-l$  bis  $+l$  läuft und der Spin-Quantenzahl  $m_s$ . Die Spin-Quantenzahl  $m_s$  kann Werte von  $+s$  und  $-s$  mit  $s = 1/2$  annehmen.

Die gesamte Wellenfunktion  $\Psi$  aller Elektronen kann aus den Wellenfunktionen  $\psi$  eines Elektrons konstruiert werden. Zur Gewährleistung der Asymmetrie der Wellenfunktion bzw. des Pauli-Prinzips wird dazu im allgemeinen eine Slater-Determinante verwendet. Dabei bilden die Elektronen mit derselben Hauptquantenzahl  $n$  eine Schale und Elektronen dieser Schale mit derselben Drehimpulsquantenzahl  $l$  eine Unterschale.

### 1.1.2. Spin-Bahn-Kopplung

Als Spin-Bahn-Kopplung versteht man die relativistische Wechselwirkung zwischen dem Elektron-Spins  $s$  und seiner Bewegung in einem Potenzial  $U(r)$ .<sup>3</sup> Für leichte und mittelschwere Elemente (kleine Kernladungszahl  $Z$ ), wie den Übergangsmetallen ( $3d$ ), ist die Spin-Bahn-Kopplung klein und kann als Störung aufgefasst werden. Die elektrostatischen Wechselwirkungen sind deutlich stärker, deshalb koppeln erst die Spin- und Bahn-Drehimpulse einer Schale mit  $p$  Elektronen unabhängig voneinander

$$L = \sum_{i=1}^p m_{l(i)}, \quad S = \sum_{i=1}^p m_{s(i)} \quad (1.5)$$

Der Hamiltonian für die Wechselwirkung der Drehimpulse lautet dann

$$\mathcal{H} = \lambda L \cdot S \quad (1.6)$$

---

<sup>2</sup>  $\chi(m_s)$  ist nicht zwingend notwendig, da der Hamiltonian 1.3 keinen Spin beinhaltet.

<sup>3</sup> Anschaulich gesehen, umkreist der positiv geladene Atomkern das Elektron im Ruhesystem dieses Elektrons. Durch diese Bewegung entsteht ein Magnetfeld  $B$ , welches mit dem magnetischen Moment wechselwirkt, dass durch den Spin hervorgerufen wird.

Diese Kopplung wird als LS- oder Russell-Saunders-Kopplung bezeichnet. Durch die Wechselwirkung sind  $L$  und  $S$  nicht mehr unabhängig voneinander und keine Erhaltungsgrößen mehr. Der Gesamtdrehimpuls  $J = L + S$  stellt jedoch eine Erhaltungsgröße dar.  $J$  kann Werte von  $|L - S|$  bis  $|L + S|$  annehmen. Ein Atom mit mehreren Elektronen, das komplett gefüllte Schalen besitzt, weist somit einen Gesamtdrehimpuls  $J$  von null auf. Im Gegensatz dazu besitzt ein Atom, mit einer teilweise gefüllten Schale, einen Spin  $S$  sowie einen Bahn-Drehimpuls  $L$ .

Zur Berechnung des aus dem Gesamtdrehimpuls  $J$  resultierenden magnetischen Moments reicht es nicht, die magnetischen Momente des Spin- und Bahndrehimpulses zu addieren.

$$\boldsymbol{\mu}_{\text{tot}} = \boldsymbol{\mu}_S + \boldsymbol{\mu}_L = g_e \mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar} + g_l \mu_B \frac{\mathbf{L}}{\hbar} \quad (1.7)$$

mit  $g_e$  dem Spin-g-Faktor  $g_e \approx 2$  und  $g_l$  dem g-Faktor des Bahndrehimpuls  $g = 1$ . Es ist eine vektorielle Addition nötig, da  $\mathbf{J}$  und das magnetischen Moment  $\boldsymbol{\mu}_{\text{tot}}$  nicht parallel sind. Für  $\mathbf{J}$  ergibt sich somit der  $g$ -Faktor (Landé-Faktor) als

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.8)$$

und das magnetische Moment

$$\boldsymbol{\mu}_J = g_J \mu_B \frac{\mathbf{J}}{\hbar} + g_l \mu_B \frac{\mathbf{L}}{\hbar} \quad (1.9)$$

### 1.1.3. Hundsche Regeln

Die Quantenzahlen  $S$ ,  $L$  und  $J$ , die im Grundzustand vorliegen, können mit den Hundschen Regeln bestimmt werden. Für voll besetzte Schalen und Unterschalen spielen die Quantenzahlen  $S$ ,  $L$  und  $J$  keine Rolle, da der Bahndrehimpuls einer solchen Schale den Wert null annimmt. Für die äußerste, nur teilweise besetzte Unterschale gelten im Grundzustand folgende Hundsche Regeln:

- (1) Der Gesamtspin  $S$  der Schale nimmt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips den maximalen Wert an.
- (2) Der Gesamtbahndrehimpuls  $L$  nimmt unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips und der Regel (1) einen maximalen Wert an.
- (3) Für eine weniger als halb gefüllte Unterschale gilt  $J = |L - S|$ . Für eine mehr als halb gefüllten Unterschale gilt  $J = L + S$  und für eine halb gefüllten Unterschale ergibt sich  $J = S$ , da  $L = 0$ .

### 1.1.4. Atom im Magnetfeld

Für ein Atom im Magnetfeld  $B$  mit dem Gesamtbahndrehimpuls  $L = 0$  ist die Energie, die durch das magnetische Moment  $\mu_S$  hervorgerufen werden

$$E = -\boldsymbol{\mu}_S \cdot \mathbf{B} = g_e \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} \quad (1.10)$$

Da der Gesamtspin  $S$  und somit auch das magnetische Moment  $\mu_S$  im Magnetfeld quantisiert sind, ergibt sich für die erlaubten Energielevel

$$E = g_e \mu_B B m_s, \quad (m_s = -S, -S + 1, \dots, +S) \quad (1.11)$$

Diese Aufspaltung der Energielevel im Magnetfeld nennt man Zeeman-Aufspaltung.

Um den Hamiltonian  $\mathcal{H}_0$  (Gleichung 1.3) um ein externes Magnetfeld zu erweitern, ersetzt man den Impulsoperator  $\mathbf{p}_i$  durch  $\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)/c$ . Dabei wird das Vektorpotenzial  $\mathbf{A}$  gewählt, dass  $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = (\mathbf{B} \times \mathbf{r})/2$  gilt. Für den kinetischen Teil des Hamiltonoperators ergibt sich

$$\mathcal{H}_{\text{kin}} = \frac{1}{2m_e} \sum_{i=1}^N \left( \mathbf{p}_i + \frac{e}{2c} \mathbf{B} \times \mathbf{r}_i \right)^2, \quad \hbar \mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i, \quad |B| = B_z \quad (1.12)$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \mu_B \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2) \quad (1.13)$$

mit  $c$  der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Für einen um den Spin  $S$  erweiterten Hamiltonian  $\mathcal{H}_0$ <sup>4</sup>, ergibt sich somit im Magnetfeld

$$\mathcal{H} = \underbrace{\mathcal{H}_0 + \mu_B (\mathbf{L} + g_e \mathbf{S}) \cdot \mathbf{B}}_{(a)} + \underbrace{\frac{e^2 B^2}{8m_e c^2} \sum_{i=1}^N (x_i^2 + y_i^2)}_{(b)} \quad (1.14)$$

Term (a) beschreibt in diesem Hamiltonian die Aufspaltung der Energielevel des Spins, sowie des Bahndrehimpulses und Term (b) den diamagnetischen Beitrag des Atoms. Der Diamagnetismus wird im Folgenden vernachlässigt, da die diamagnetischen Effekte im Vergleich mit der Zeeman-Aufspaltung klein sind.

### 1.1.5. Kristallfeld und Ligandenfeldtheorie

Die Kristallfeld- oder Ligandenfeldtheorie beschreibt die elektrostatischen Wechselwirkungen eines Übergangsmetalls mit seinen Liganden in einem Übergangsmetallkomplex. Die folgenden Betrachtungen gehen von Übergangsmetallen mit teils gefüllten  $3d$ -Schalen ( $3d^n$ ) und Sauerstoffionen als Liganden aus. Da die  $d$ -Orbitale des Übergangsmetalls die am wei-

---

<sup>4</sup> Die Spin-Bahn-Kopplung wurde vernachlässigt da sie klein ist.



testen vom Kern entfernte Schale bilden, kommt es zu einer großen Überlagerung der  $d$ -Orbitale mit den Orbitalen der Sauerstoffionen. Dadurch ist im Allgemeinen die Kristallfeldenergie  $\mathcal{H}_{\text{CF}}$  größer als die Energie der Spin-Bahn-Kopplung.

$$\mathcal{H}_0 \gg \mathcal{H}_{\text{CF}} > \mathcal{H}_{\text{LS}} \geq \mathcal{H}_{\text{Z}} \quad (1.15)$$

Der Kristallfeld-Hamiltonian des Übergangsmetallions ist gegeben durch,

$$\mathcal{H}_{\text{CF}} = \sum_{i=1}^N V_{\text{CF}}(\mathbf{r}_i) \quad (1.16)$$

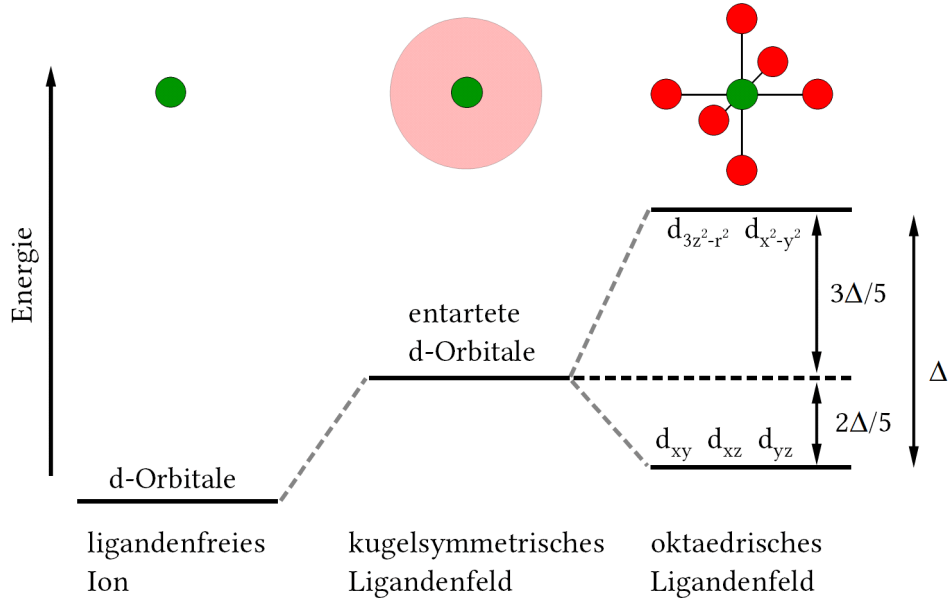
Das Potential  $V_{\text{CF}}(\mathbf{r}_i)$  gibt das elektrostatische Feld der Liganden an der Position des  $i$ -ten Elektrons wieder [8]. Da das Potenzial  $V_{\text{CF}}(\mathbf{r}_i)$  kein Zentralpotenzial ist, wird die Entartungen der  $3d$ -Orbitale aufgehoben. Diese Aufspaltung hängt stark von der Symmetrie der Liganden ab. Um die geometrischen (Symmetrieeigenschaften) und physikalischen Informationen (Stärke der Wechselwirkungen) des Kristallfeldes zu separieren, wurde das Superpositionsmodell entwickelt [19, 149].

### Superpositionsmodell

Zur Trennung der geometrischen und physikalischen Eigenschaften entwickelt man im ersten Schritt den potenziellen Energieoperator in Einelektron-Operatoren  $\tilde{B}_q^k(\theta_i, \phi_i)$ , welche Funktionen der Kugelflächenfunktionen  $Y_{kq}(\theta_i, \phi_i)$  darstellen [199]. Die am häufigsten verwendeten Konventionen für die Einelektron-Operatoren sind die Wybourne [232] und Stevens [199] Normalisierung. Im Folgenden wird die Stevens Normalisierung verwendet. Es ergibt sich für den potenziellen Energie Operator mit den Stevens Operatoren, dem Operator für die  $3d^n$  Elektronen,  $B_k^q$  im Kristall Koordinatensystem,

$$V = \sum_{i=1}^N V(\vec{\mathbf{r}}_i) = \sum_{i=1}^N \sum_{k,q} \tilde{A}_{k,q} \tilde{B}_k^q(\vec{\mathbf{r}}_i) = \sum_{k,q} A_{k,q} B_k^q \quad (1.17)$$

mit den phänomenologischen Kristallfeldparametern  $\tilde{A}_{k,q}$  und  $A_{k,q}$ . Die Kristallfeldparameter lassen sich mithilfe des Wigner–Eckhart Theorems ineinander überführen [214]. Weiterhin wurden lokale Koordinatentransformationen in  $A_{k,q}$  absorbiert, sodass die Operatoren  $B_k^q$  unabhängig von den Ligandenkoordinaten sind. Es gilt  $A_{k,q} = \sum_L \tilde{A}_{k,q} K_{k,q}(\theta_L, \phi_L)$  mit der Koordinatentransformation  $K_{k,q}$  von den lokalen zu den Kristall Koordinaten, dabei sind mit  $L$  die Liganden Koordinaten gekennzeichnet. Zur weiteren Analyse der Kristallfeldparameter müssen zusätzliche Annahmen getroffen werden.



**Abbildung 1.1.:** Schematische Darstellung von 3d-Orbitalen ohne Ligandenfeld, im kugelsymmetrischen und im oktaedrischen Ligandenfeld.  $\Delta$  gibt den Energieunterschied zwischen den aufgespaltenen Zuständen an. Nach [15].

### Punktladungs- (PCM) und Austausch-Modell (ECM)

Im Punktladungsmodell nimmt man an, dass die Liganden Punktladungen ohne räumliche Struktur sind. Dabei werden die Bindungstypen zwischen dem Metallion und den Liganden komplett vernachlässigt. Für die Kristallfeldparameter ergibt sich [143]

$$A_{k,q} = \frac{4\pi}{2} \frac{|e|^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_L \frac{Z}{r_L^{k+1}} a_0^k \langle r^k \rangle T_k^q(\theta_L, \phi_L) \quad (1.18)$$

mit  $Z$  der effektiven Ladung der Liganden, der Elementarladung  $e$  und  $R_L$  dem Abstand der Liganden  $L$  zum Metallion. Das Punktladungsmodell liefert mäßige Resultate für Übergangsmetallkomplexe, da beispielsweise Hybridisierung der  $d$ -Orbitale des Metallions mit den  $p$ -Orbitalen der Sauerstoffionen zu einer Aufspaltung beitragen [95]. Diese kovalenten Anteile an den Bindungen können eine ähnliche Energieskala wie die ionischen Beiträge besitzen. Das Punktladungsmodell bezieht diese jedoch nicht in die Berechnung der Kristallfeldparameter ein.

### Oktaedrisches Ligandenfeld

Die Abbildung 1.1 zeigt die schematische Darstellung eines Ions ohne Ligandenfeld, mit einem kugelsymmetrischen und einem oktaedrischen Ligandenfeld sowie die zugehörigen Energielevel der 3d-Orbitale. Ein kugelsymmetrisches Ligandenfeld verschiebt nur die Energie der  $d$ -Orbitale. Das Potenzial des Kristallfeldes (Gleichung 1.16) ist zentralsymmetrisch

und kann wie das Potenzial aus Gleichung 1.3 behandelt werden. Es führt somit zu keiner Aufspaltung der Energielevel. In einem oktaedrischen Ligandenfeld kommt es hingegen zur Aufspaltung der Energieniveaus. Die  $d$ -Orbitale  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{3z^2-r^2}$  zeigen in dem oktaedrischen Ligandenfeld zu den negativ geladenen Sauerstoffionen. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen dieser  $d$ -Orbitale und den Sauerstoffionen erhöht somit die Energie dieser Orbitale. Die Orbitale  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  und  $d_{yz}$  zeigen zwischen die Liganden und weisen somit eine kleinere Energie auf. [15] Für ein großes  $\Delta$  ist es energetisch günstiger erst die unteren Energieniveaus zu besetzen anstatt  $S$  zu maximieren. In einem solchen Fall gelten die Hundschen Regeln nicht mehr.

### Quenching des orbitalen Moments

Durch die Aufspaltung der Orbital-Zustände im Kristallfeld kann es zum teilweisen oder kompletten *quenching* des magnetischen orbitalen Moments kommen. Im Zentralpotential ohne Spin-Bahn-Kopplung stellen der totale Bahndrehimpuls  $L^2$  und die  $z$ -Komponente des Bahndrehimpulses  $L_z$  Erhaltungsgrößen dar. Hingegen kann das Kristallfeld anschaulich gesehen ein Drehmoment auf die Elektronenorbitale ausüben. Durch dieses Drehmoment kommt es zur Rotation der Orbitalebene. Nach einer kompletten Drehung dieser Ebenen präzedieren die Elektronen in entgegengesetzte Richtung. Die Komponenten des Bahndrehimpulses  $L_x, y, z$  sind somit nicht mehr erhalten. Der Erwartungswert des Bahndrehimpulses ist somit  $\langle 0|L_x|0\rangle = \langle 0|L_y|0\rangle = \langle 0|L_z|0\rangle = 0$ . Es kann nur noch das Moment des Spins beobachtet werden, da das gesamte magnetische Moment der Mittelwert des Operators  $\mu = \mu_B(\mathbf{L} + g_e\mathbf{S})$  ist. Das magnetische Moment des Bahndrehimpulses wird dann als *gequenchet* bezeichnet. [24]

In einem Magnetfeld ändert sich die Situation, da eine der Rotationsrichtungen des Elektrons bevorzugt wird. Ebenfalls Spin-Bahn-Kopplung kann dazu führen, dass es nicht zu einer vollständigen Auslöschung des Bahndrehimpulses kommt. Daraus resultiert gleichfalls eine Änderung des  $g$ -Faktors. Der  $g$ -Faktor vergrößert sich  $g > g_e$  für eine positive Spin-Bahn-Kopplung  $\lambda > 0$  (weniger als halb volle  $d$ -Schale) und verkleinert sich  $g < g_e$  für  $\lambda < 0$  (mehr als halb volle  $d$ -Schale). [131]

#### 1.1.6. Effektiver Spin Hamiltonian

Für Ionen sind oft nur die Zustände bei Energien um den Grundzustand von Bedeutung. Die Anregungen bei hohen Energien können vernachlässigt werden. Aus diesem Grund kann ein solches System mit einem effektiven Bahndrehimpuls bzw. Spin  $S$  beschrieben werden. Ein Zustand mit einem solchen effektiven Spin wird durch  $(2S + 1)$  Zustände beschrieben. Störungstheorie kann ein solchen effektiven Hamiltonian für einen Spin  $S$  motivieren. [175, 176] Dieser Hamiltonian beinhaltet sowohl die Spin-Bahn-Kopplung, das Kristallfeld als auch die Zeeman-Aufspaltung. Um einen isotropen effektiven Spin zu erhalten, werden anisotrope

Terme in einem effektiven  $g$ -Tensor  $\mathbf{g}_{\text{eff}}$  und einem Anisotropie-Tensor  $\mathbf{D}$  absorbiert.

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S}^\top \mathbf{g}_{\text{eff}} \mathbf{B} + \mathbf{S}^\top \mathbf{D} \mathbf{S} \quad (1.19)$$

$\mathbf{D}$  wird auch als Einzelionenanisotropie oder magnetokristalline Anisotropie bezeichnet. Für höhere Ordnungen der Störungstheorie kommen zu Gleichung 1.19 weitere Terme hinzu, die das Kristallfeld bzw. die Spin-Bahn-Kopplung beschreiben. [2]

### 1.1.7. Wechselwirkungen der magnetischen Momente

Die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten in Festkörpern legen die Grundlage für magnetische Korrelationen und langreichweitige Spinordnung. Die wichtigsten Wechselwirkungen sind dabei:

#### Magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Die Energie der magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung beträgt ca. 1 K, da die Energie stark mit dem Abstand  $r$  der beiden magnetischen Dipole  $\mu_1$  und  $\mu_2$  abnimmt

$$E_{\text{dd}} = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} \quad (1.20)$$

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung sind somit sehr schwach und nicht hauptverantwortlich für die Korrelationen in den Übergangsmetallverbindungen. Dennoch können die Effekte durch Magnetspektroskopie nachgewiesen werden.

#### Direkte Austauschwechselwirkung

Bei Austauschwechselwirkungen handelt es sich um Wechselwirkungen der Wellenfunktionen mehrerer Ionen. Das einfachste Beispiel sind zwei Elektronen, die sich in einer Elektronenschale eines Atoms befinden. Die Spins richten sich parallel aus. Durch den gleichen Spin-Zustand der Elektronen können diese nach dem Pauli-Prinzip nicht dasselbe Orbital besetzen. Die Coulomb-Energie wird dadurch minimiert (siehe erste Hundsche Regel). Das einfachste Beispiel für Elektronen die sich in Schalen unterschiedlicher Atome befinden, stellt das Wasserstoffmolekül dar. Die Gesamtwellenfunktion der zwei Elektronen muss antisymmetrisch sein. Es kann somit entweder der Spinteil oder der Ortsteil der Wellenfunktion antisymmetrisch sein.

Ist der Spinteil der Wellenfunktion antisymmetrisch, kommt es zu einer Bindung. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die beiden Elektronen ist zwischen den Atomkernen ungleich null. Hingegen kommt es bei einem symmetrischen Spinteil der Wellenfunktion zu einer Antibindung. Die Elektronen können sich nicht zwischen den Wasserstoffkernen aufhalten. Der relevante Energieunterschied zwischen der Bindung und Antibindung ist die kinetische

Energie der Elektronen. Durch die größere Ausdehnung des Molekülorbitals (Bindung) wird die kinetische Energie minimiert. Im Gegensatz dazu kommt es bei der Antibindung durch die kleineren Orbitale zu einer Erhöhung der Energie. Dies wird im Hamiltonian

$$\mathcal{H} = -2J\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.21)$$

mit dem Austauschintegral  $J$  beschrieben.

Eine Verallgemeinerung für einen Festkörper ergibt das Heisenberg-Model

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij, i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (1.22)$$

Dabei kommt es für  $J_{ij} > 0$  zu ferromagnetischer und für  $J_{ij} < 0$  zu antiferromagnetischer Wechselwirkung zwischen den Spins des  $i$ -ten und  $j$ -ten Atoms. Die Berechnung des Austauschintegrals für Atome mit mehreren Elektronen ist nicht trivial.

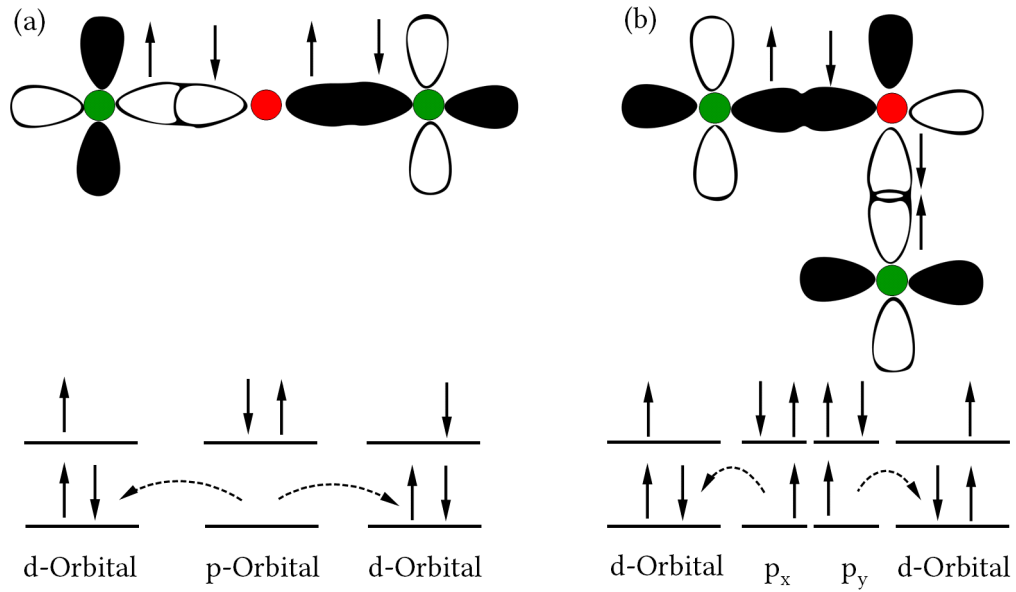
### Superaustausch

Bei einem Superaustausch kommt es zu einer indirekten Austauschwechselwirkung zwischen zwei nicht benachbarten magnetischen Momenten. Die Wechselwirkung erfolgt über ein unmagnetischen Ion, das sich zwischen den magnetischen Ionen befindet. In den Übergangsmetalloxiden sind diese nicht magnetischen Ionen oft Sauerstoffionen. Diese Wechselwirkung kann man mit virtuellen Hüpfprozessen zwischen den magnetischen Ionen über das unmagnetische Ion veranschaulichen. Diese Hüpfprozesse hängen stark von der Überlappung der Orbitale ab. Es gehen somit in die Berechnung der Austauschwechselwirkungen  $J$  Größen wie der Bindungswinkel zwischen den magnetischen und unmagnetischen Ionen, die Geometrie und Lage der Orbitale sowie Hybridisierung und Entartung von Orbitalzuständen ein.

Ein einfaches Beispiel für einen solchen Prozess ist in Abbildung 1.2a für einen Bindungswinkel von  $180^\circ$  und in Abbildung 1.2b für einen Bindungswinkel von  $90^\circ$  dargestellt. Es wird angenommen, dass eine rein ionische Bindung vorliegt und das ein ungepaartes Elektron das magnetische Moment der Metallionen erzeugt. Die  $p$ -Orbitale der Sauerstoffionen sind mit je zwei Elektronen besetzt.

Liegt ein  $180^\circ$  Bindungswinkels vor, ist eine antiferromagnetische Konfiguration der Spins bevorzugt. Bei einer antiferromagnetische Konfiguration können beide Elektronen der  $p$ -Orbitale in die  $d$ -Orbitale hüpfen. In einer ferromagnetischen Konfiguration kann hingegen nur eines der Elektronen hüpfen. Der Energiegewinn durch die Delokalisierung beträgt somit nur die Hälfte im Vergleich zum antiferromagnetischen Fall.

Im Fall eines  $90^\circ$  Bindungswinkels kommt es zu einer ferromagnetischen Austauschwechselwirkung. Die Spins der beiden  $p$ -Orbitale sind nach dem Hüpfen parallel. Diese parallele



**Abbildung 1.2.:** Schematische Darstellung des Superaustausches und der Hüpfprozesse mit einem Bindungswinkel Metallion-Sauerstoffion-Metallion von (a) 180° und (b) 90°. Die Metallionen sind in grün und die Sauerstoffionen in rot dargestellt. Gestrichelte Pfeile stellen den Hüpfprozess dar. Nach [227].

Ausrichtung der Spins des Sauerstoffions ist nach der ersten Hundschen Regel energetisch begünstigt. Eine antiferromagnetische Konfiguration der Spins der Metallionen führt hingegen zu einer antiparallelen Ausrichtung der Spins nach dem Hüpfen.

Eine Abschätzung der Superaustauschwechselwirkungen ist mit den semiempirischen Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln möglich. Diese berücksichtigen sowohl den Bindungswinkel als auch die Orbital-Besetzungen.

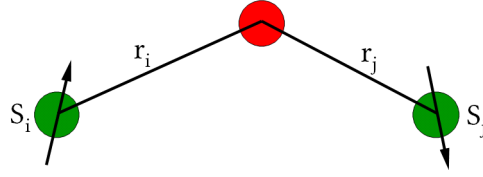
### Doppelaustausch-Wechselwirkung

Doppelaustausch-Wechselwirkungen treten auf, wenn die Metallionen in der Verbindung in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen.

### Anisotrope Austauschwechselwirkungen

Die Austauschwechselwirkung kann durch die Spin-Bahn-Kopplung (Unterkapitel 1.1.2) einen anisotropen Charakter erhalten. Die skalare Austauschwechselwirkungskonstante  $J_{ij}$  wird zu einer Matrix  $\mathbf{J}_{ij}$ .

$$\mathcal{H} = - \sum_{ij, i \neq j} \mathbf{S}_i^\top \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_j = - \underbrace{\sum_{ij, i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}_{(a)} + \underbrace{\sum_{ij, i \neq j} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)}_{(b)} + \underbrace{\sum_{ij, i \neq j} \mathbf{S}_i^\top \mathbf{A}_{ij} \mathbf{S}_j}_{(c)}$$



**Abbildung 1.3.:** Schematische Darstellung einer Bindung, die zu einer Dzyaloshinskii-Moriya Austauschwechselwirkung führen kann. Die Metallionen sind in grün und die Liganden in rot dargestellt. Nach [166].

Die anisotrope Austauschwechselwirkung  $\mathbf{J}_{ij}$  kann in einen isotropen (a) und einen anisotropen Teil (b+c) zerlegt werden. Dabei bezeichnet  $J_{ij}$  die isotrope Austauschkonstante. Die anisotrope Austauschwechselwirkung ergibt sich aus dem antisymmetrischen Teil (b), mit  $\mathbf{D}_{ij}$  dem Dzyaloshinskii-Moriya Vektor, und dem symmetrischen Teil (c) mit der Austauschkonstanten  $\mathbf{A}_{ij}$ . Die Richtung des Dzyaloshinskii-Moriya Vektors lässt sich einfach abschätzen (Abbildung 1.3) mit der Beziehung

$$\mathbf{D}_{ij} \propto \mathbf{r}_i \times \mathbf{r}_j \quad (1.23)$$

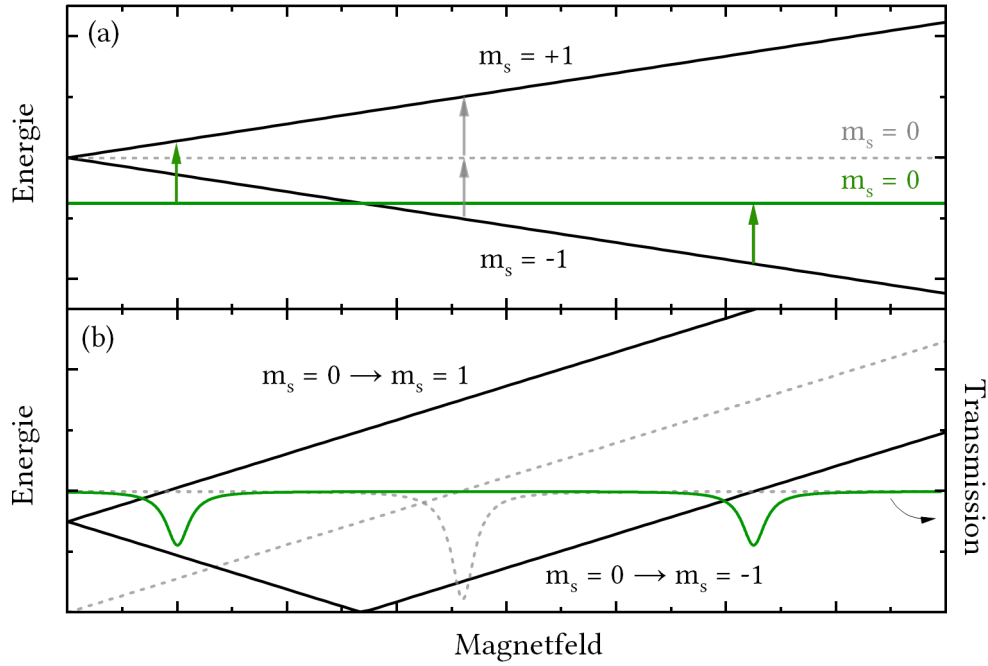
Es folgt, dass die Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung für Systeme mit Inversionssymmetrie null betragen muss. Die Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung bevorzugt eine nicht kollineare Spinordnung. Dadurch kann es zu Spin-Verkantungen bzw. Verkippungen kommen, die beispielsweise zur Ausbildung von helikalen oder zykloiden Spinkonfigurationen führen. [45, 140]

## 1.2. Elektronenspinresonanz

Unter Elektronenspinresonanz (ESR) versteht man die resonante Absorption von Mikrowellenstrahlung einer Probe. Die Absorption kann durch Anregungen einzelner magnetischer Momente, die nicht wechselwirken, oder kollektive Anregungen von Spins entstehen. Die Vorgehensweise ist dabei unabhängig von den Anregungen. Bei einer konstanten Frequenz wird das Magnetfeld kontinuierlich durchlaufen. Aus den so erhaltenen Transmissionsspektren werden die Resonanzfelder extrahiert und ein Frequenz-Magnetfeld-Diagramm konstruiert.

### 1.2.1. Paramagnetische Resonanzen

Die  $(2S + 1)$  Energieniveaus eines effektiven Spins  $S$  werden durch die Quantenzahlen  $m_s = -S, -S + 1, \dots, S$  charakterisiert. Zwischen den Energielevels sind magnetische Dipol-



**Abbildung 1.4.:** (a) Energieniveauschema eines effektiven Spins  $S = 1$  im Magnetfeld  $B||z$ . Für die Einzelionenanisotropie  $\mathbf{D} = 0$  in grau und für  $\mathbf{D} = \text{diag}(0, 0, D_z)$  mit  $D_z > 0$  in grün. Mögliche Dipolübergänge für eine feste Frequenz sind mit Pfeilen dargestellt. (b) Frequenz-Magnetfeld-Diagramm für die Übergänge von (a) und ein zugehöriges Transmissionsspektrum, bei  $T \gg 1$ . Nach [15].

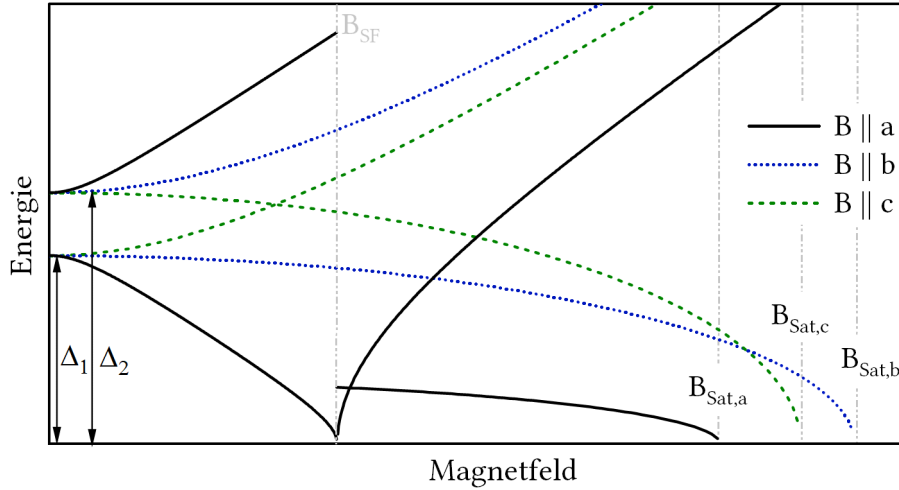
übergänge mit  $\Delta m_s = \pm 1$  möglich. Es können somit Übergänge durch Absorption magnetoelastischer Strahlung passender Energie hervorgerufen werden. Die Übergangsenergie hängt durch die Zeeman-Aufspaltung stark vom externen Magnetfeld ab. [2]

Abbildung 1.4a zeigt ein einfaches Beispiel für ein Energieniveauschema eines  $S = 1$  Spins, mit dem Magnetfeld  $\mathbf{B} = (0, 0, B_z)$ . Der Fall für eine Einzelionenanisotropie  $\mathbf{D} = 0$  ist in grau und für  $\mathbf{D} = \text{diag}(0, 0, D_z)$  in grün dargestellt. Die Einzelionenanisotropie  $\mathbf{D} \neq 0$  hebt die Entartung der  $m_s = 0$  und der  $m_s = \pm 1$  Zustände bei  $B = 0$  auf. Diese Aufspaltung wird als Nullfeldaufspaltung bezeichnet. Mögliche Dipolübergänge sind mit Pfeilen in die Abbildung eingezeichnet. Die aus den Übergängen resultierenden Transmissionsspektren sowie das Magnetfeld-Frequenz-Diagramm sind in Abbildung 1.4b dargestellt. [15]

### 1.2.2. Kollektive Anregungen

In magnetisch geordneten Materialien kommt es zu kollektiven Anregungen, die halbklassisch als Spinwelle oder quantenmechanisch als Magnon bezeichnet werden. Die Energie dieser Anregungen kann man auf verschiedenste Weise berechnen [64, 92, 105, 211]. In einer klassischen Betrachtung werden die magnetischen Untergitter des Antiferromagneten zu einer Magnetisierung  $\mathbf{M}_i$  zusammengefasst. Die Bewegungsgleichung der Magnetisierungen





**Abbildung 1.5.:** Schematische Darstellung des Frequenz-Magnetfeld-Diagramms eines Zwei-Untergitter Antiferromagneten. Mit dem Spin-Flop Feld  $B_{SF}$ , den Nullfeldaufspaltungen der Resonanzen  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  und  $B_{Sat}$  den Magnetfeldern, bei denen die Magnetisierung sättigt. Nach [69].

ist dann durch die Landau–Lifshitz Gleichung gegeben [105]

$$\frac{d\mathbf{M}_i}{dt} = -\gamma \mathbf{M}_i \times \mathbf{H}_{eff} \quad (1.24)$$

mit dem gyromagnetischen Verhältnis  $\gamma$  und dem effektiven Magnetfeld  $\mathbf{H}_{eff}$ . Das effektive Magnetfeld  $\mathbf{H}_{eff}$  ist dabei eine Funktion des Untergitters  $\mathbf{M}_i$ , der anderen Untergitter sowie der Anisotropie und des externen Magnetfeldes. Für einen Zwei-Untergittermagneten mit orthorhombischer Anisotropie ergibt sich daraus, dass in Abbildung 1.5 [69] dargestellte Frequenz-Magnetfeld-Diagramm.

Die a-Achse wurde als leichte Magnetisierungs-Achse, die b-Achse als die intermediäre und die c-Achse als harte Magnetisierungs-Achse gewählt ( $D_a < D_b < D_c$ )<sup>5</sup>. Ohne ein externes Magnetfeld werden die beiden Nullfeldaufspaltungen  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  beobachtet. Mit steigendem Magnetfeld ( $B||a$ ) kommt es zu einem Spin-Flop und einem Schließen der Anregungslücke  $\Delta_1$ . [145]

Bei einer axialen magnetokristallinen Anisotropie ( $D_a < 0$ ,  $D_b = D_c = 0$ ) entarten die Nullfeldaufspaltungen  $\Delta_1$  und  $\Delta_2$  sowie die Resonanzzweige mit  $B||b$  und  $B||c$ . Bei einer planaren Anisotropie ( $D_a = 0$ ,  $D_b > 0$ ,  $D_c = 0$ ) kommt es dagegen zum Schließen der Nullfeldaufspaltung  $\Delta_1$  und zu einem Spin-Flop bei  $B = 0$  T. [12] Quantenmechanische Rechnungen ergeben die gleichen Ergebnisse wie in Abbildung 1.5 dargestellt [198, 211]. Rechnungen, die sich auf einen Austausch-Symmetrie Ansatz stützen, resultieren ebenfalls

<sup>5</sup> Mit  $D_a = D_{xx}$ ,  $D_b = D_{yy}$ ,  $D_c = D_{zz}$ , die anderen Einträge des Einzelionen-anisotropie-Tensors betragen 0.

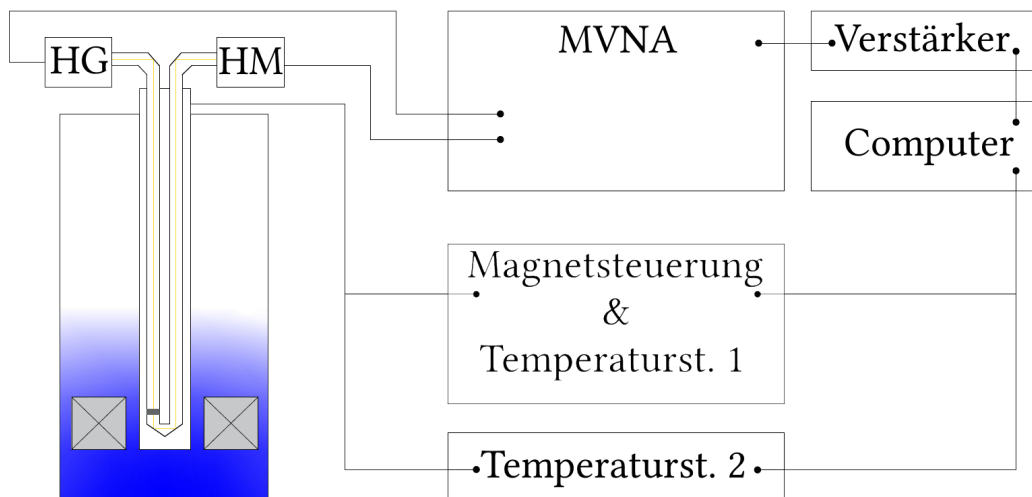
in den Resonanzen aus 1.5 [6, 64].

## 2. Experimentelle Grundlagen

In diesem Abschnitt wird der experimentelle Aufbau des verwendeten Hochfeld/Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz-Spektrometers, des X-Band-Spektrometers, des SQUID-Magnetometers, des VSM-Magnetometers und des Magnetometers, welches in gepulsten Feldern verwendet wurde, beschrieben. Ebenso wird die Durchführung der Experimente und die Probenpräparation erläutert.

### 2.1. Elektronenspinresonanz

#### 2.1.1. Hochfeld/Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz



**Abbildung 2.1.:** Messaufbau des Hochfeld/Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz-Spektrometers. Die Mikrowellengeneration und Detektion erfolgt mithilfe des *Microwave Vector Network Analyser* (MVNA) mit der harmonischen-Generator- (HG) und der harmonischen-Mixer-Diode (HM).

In Abbildung 2.1 ist der schematische Aufbau des Hochfeld/Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz Spektrometers dargestellt. Die Mikrowellenstrahlung für die Elektronenspinresonanz-Experimente wird über runde Wellenleiter zur Probe geleitet. Die Probe befindet sich dabei im Wellenleiter im Zentrum des Magneten, sodass man die Transmission der Mikrowellen detektieren kann. Es wird somit in Faraday Geometrie gemessen. Unterhalb der Probe befindet sich ein vergoldeter Spiegel, der die Mikrowellen durch einen zweiten runden

Mikrowellenleiter aus dem Kryostat leitet. Dort werden die Mikrowellen dann detektiert. Die Mikrowellen werden durch ein Mikrowellen Netzwerkanalysator (MVNA)<sup>1</sup> der Firma AB Millimetre Paris erzeugt. Der Mikrowellen Netzwerkanalysator erzeugt Frequenzen von 8 GHz bis 18 GHz mittels zweier Gunndioden. Diese werden über Schottky-Dioden, die man als harmonischen Generator (HG) bezeichnet, auf höhere Frequenzen vervielfacht. Der so zugängliche Frequenzbereich erstreckt sich von 8 GHz bis 1200 GHz. Die Detektion erfolgt über weitere Schottky-Dioden, die als harmonischer Mixer (HM) bezeichnet werden. Das MVNA detektiert dann ein Schwebungssignal des harmonischen Mixers, das im Megahertzbereich liegt. Zur Frequenzstabilisierung sind die Gunndioden des MVNA mit einem 575B Source Locking Microwave Counter von Phase Matrix über eine Phasenregelschleife verbunden. Für eine höhere Sensitivität moduliert man die Signale mit  $f = 10,447$  kHz und detektiert sie mit einer Lock-in-Technik. Gleichzeitig wird das Transmissionssignal vom Lock-in-Verstärker in Amplitude und dazugehörige Phase aufgespalten. Dafür nutzt man einen SR 830 DSP Lock-In Amplifier von Stanford Research Systems. Alle Steuereinheiten, sowie der Lock-in-Verstärker sind mit einem Messrechner verbunden. Auf dem Messrechner läuft ein selbstgeschriebenes LabVIEW Messprogramm zur Temperatur Steuerung und Aufnahme der Transmissionsspektren. Die für die Elektronenspinresonanz notwendigen homogenen, quasistatischen, magnetischen Felder im Bereich von 0 T bis 18 T werden durch eine supraleitende Zylinderspule erzeugt. Die Spule wird im Normalfall bei  $T = 4,2$  K betrieben. Diese tiefe Temperatur wird durch ein Bad aus flüssigem Helium gewährleistet. Die Spule sowie das Kryostat, in dem sich die Spule befindet, sind kommerzielle Produkte der Firma Oxford Instruments. Die Kontrolle der Magnetfelder erfolgt über die intelligente Magnetfeldsteuerung Mercury iPS, ebenfalls ein Produkt der Firma Oxford Instruments. Zur unabhängigen Temperaturregelung des Probenvolumens dient ein *Variable Temperature Insert* (VTI). Dieser lässt die Variation der Temperatur des Probenvolumens von 1,5 K bis 308 K zu. Dabei wird durch eine Vakuumpumpe ein Unterdruck im VTI erzeugt. Durch ein Nadelventil kann in diesen Bereich reguliert Helium aus dem Kryostat einströmen. Durch den Unterdruck expandiert das Helium und es lassen sich Temperaturen bis zu  $T = 1,5$  K erzeugen. Durch einen Ohmschen Widerstand kann man das VTI bis zu  $T = 308$  K aufheizen. Die Temperaturkontrolle erfolgt über die Temperatursteuereinheit Mercury iTC. Das VTI, sowie das Mercury iTC sind Produkte der Firma Oxford Instruments. Zur besseren Temperaturstabilisierung und Vermeidung von Temperaturgradienten wird die Probe mit Wellenleitern in einen Zylinder eingebracht, der bei Raumtemperatur mit  $p = 250$  mbar Helium Austauschgas gefüllt wird. In diesem Zylinder, nahe der Probe, sitzt ein weiterer Ohmscher Widerstand und ein CX-1040 Thermometer. Damit kann man den Probenraum heizen und eine genaue Temperaturregelung vornehmen. Dieser Heizer und das Thermometer werden über ein Temperature Controlling 340 Steuereinheit der Firma Lake Shore betrieben. Die Eichung des Thermometer erfolgte mit einem Referenzthermometer ohne

---

<sup>1</sup> Microwave Vector Network Analyser

Anlegen eines externen Magnetfeldes.

Zur Durchführung einer Messung kann entweder die Frequenz bei konstantem Magnetfeld oder das Magnetfeld bei konstanter Frequenz geändert werden. Da es technisch sehr aufwendig ist, die Frequenz der Mikrowellenstrahlung bei gleichbleibender Intensität zu ändern, wurde in der vorliegenden Arbeit nur bei konstanten Frequenzen gemessen. Dabei wird das Magnetfeld mit 1 T/min von 0 T auf 16 T und wieder auf 0 T variiert. In der vorliegenden Arbeit wird jeweils nur die Messung von 16 T auf 0 T dargestellt, Ausnahmen sind explizit im Text gekennzeichnet. Für Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen und einer festen Frequenz stellt man die Temperatur auf die kleinste zu messende Temperatur ein. Nach der Durchführung einer Messung wärmt man die Probe auf die nächsthöhere zu messende Temperatur auf. Es wird damit sichergestellt, dass die Frequenz und der Hintergrund der Messungen für alle Temperaturen möglichst konstant bleiben.

Die untersuchten Pulver- und Einkristallproben präparierte man in einem Messingring, welcher von beiden Seiten mit Kapton Klebeband verschlossen wurde. Eine zusätzliche Fixierung der Einkristalle erfolgte mit GE Varnish oder Vakuumfett. Die Pulver verklebte man teilweise mit Eicosan, um Pulverbewegungen bzw. ein ordnen der gemessenen Pulverproben im Magnetfeld zu verhindern. Das Vakuumfett, welches auf Silikon basiert, GE Varnish, Kapton Klebeband und Eicosan liefern keinen Beitrag zum Elektronenspinresonanz-Signal.

Bei den Elektronenspinresonanz-Messungen kommt es unter Umständen zu Phasenverschiebungen im Spektrometer, wodurch Amplitude und Phase des Elektronenspinresonanz-Signales mischen. Die Stärke der Modenmischung hängt von der Form und der Eindringtiefe der Mikrowellen ab [47]. Durch das Mischen ändert sich jedoch nicht nur die Form der Resonanz, sondern auch die Position des Minimums des Transmissionssignales. Deshalb benötigt man eine Phasenkorrektur der Daten. Die wahre Position der Resonanz lässt sich bestimmen, indem man eine Linearkombination aus der Transmission  $T(B)$  und der Dissipation bzw. Phase  $D(B)$  bildet.  $T_{neu} = T + \epsilon \cdot D$  mit dem Mischparameter  $\epsilon \leq 1$ . Dabei geht jedoch der Wert der Amplitude verloren. Deshalb ist eine Normalisierung der neuen Werte  $T_{neu}$  notwendig. Die Möglichkeit besteht nur dann, wenn Phase und Amplitude der Ausgangswerte  $T$  und  $D$  zueinander normalisiert sind, bzw. normalisiert wurden. Somit erhält man für das tatsächliche Signal einen Wert von  $T_{real} = \pm(1+\epsilon^2)^{-1} [T(B) + \epsilon \cdot D(B)]$  [124]. Die Normalisierung der Phase und Amplitude erfolgt mithilfe der Kramers-Kronig-Beziehungen.

### 2.1.2. Elektronenspinresonanz in gepulsten Magnetfeldern

Die Elektronenspinresonanz-Experimente bis 40 T wurden am Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD) im Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf (HZDR) in gepulsten Magnetfeldern bis 40 T durchgeführt. Die Konstruktion der Wellenleiter ist analog zu den Wellenleitern,

die in statischen Feldern genutzt wurden. Die Probe wurde ebenfalls in die Wellenleiter eingebracht und die Transmission in Faraday Konfiguration gemessen. Die Wellenleiter sind in einem Helium Kryostat eingebracht. Dieser befindet sich im Inneren der Zylinderspule, welche die Magnetfelder erzeugt. Der Druck im Kryostaten lässt sich über ein Vakuum System erniedrigen, sodass eine minimale Temperatur von 1,5 K, ohne Mikrowellenstrahlung, erzeugt werden kann. In der Nähe der Probe befindet sich ein Ohmscher Heizer, um bei Temperaturen oberhalb von 4,2 K Messungen vornehmen zu können. Die Mikrowellen, im Bereich von 50 GHz bis 800 GHz, werden mithilfe eines Diodensystem von Virginia Diodes, Inc. (VDI) generiert. Die Detektion der Mikrowellen erfolgt über ein Bolometer aus InSb von Thomas Keating, dass in einem separaten Kryostat bei 4,2 K betrieben wird. Die externen gepulsten Magnetfelder werden über eine Kupferspule erzeugt, die man mit flüssigem Stickstoff kühlt. Die Details des Aufbaus sind in [237] beschrieben. Um einen Puls zu erzeugen, wird ein Kondensatormodul mit 22 kV auf 1,44 MJ geladen und über der mit Stickstoff gekühlten Kupferspule entladen. Dabei fließt ein Maximalstrom von 30 kA und es wird ein maximales Magnetfeld von 60 T erzeugt. Das Magnetfeld steigt über 7 ms an bis das maximale Feld erreicht wird. Die gesamte Pulseslänge beträgt 25 ms.

Die Einkristallinen Proben fixiert man mit einem Paraffinfilm im Wellenleiter. Da die Proben ( $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{CoTiO}_3$ ) große magnetokristalline Anisotropien besitzen, kam es mehrfach zu Rotationen der Probe. Aus diesem Grund und um die Transmission zu verbessern, wurden keilförmige Schnitte der Proben angefertigt. Diese ließen sich stabiler einbauen. Vor der Messung wurde das Magnetfeld mit einer Messung von DPPH<sup>2</sup> bei einer Frequenz von 240 GHz geeicht.

Es erfolgten keine Korrekturen der Messergebnisse, da ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis vorlag. Die Messungen wurden von Dr. Alexey Ponomaryov und Dr. Sergei Zvyagin betreut.

### 2.1.3. X-Band Elektronenspinresonanz

Die X-Band ( $f \approx 10$  GHz) Elektronenspinresonanz-Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Peter Comba am Institut für anorganische Chemie in Heidelberg durchgeführt. Das verwendete X-Band Spektrometer ist ein kommerzielles Bruker Elexsys E500 EPR X-Band Spektrometer mit einem ER 4122SHQE CW high sensitivity Resonator. Für Messung bei Temperaturen unterhalb der Raumtemperatur wurde einen Cryo Edge Kryostat verwendet. Die Temperatur wurde über eine Mercury iTC Temperatursteuereinheit abgelesen. Die Regelung des Helium Gasflusses und des im Probenraum befindlichen Heizers erfolgt manuell.

Die idealen Messparameter wurden jeweils über das vorhandene Tuning Programm ermittelt. Die Variation des Magnetfeldes erfolgt über einen *Cener Sweep*. Für eine möglichst

---

<sup>2</sup> Diphenyl-Pikryl-Hydrazyl besitzt einen  $g$ -Faktor von  $g = 2,0036$

sensitive Detektion der Resonanzen wird das externe Magnetfeld moduliert und die Änderung der Transmission gemessen. Somit erhält man als Messsignal die erste Ableitung der Transmission. Nach Änderungen der Temperatur erfolgt ein erneutes Tuning um Temperatureffekte auszugleichen.

Die Einkristallproben wurden auf einen Papierstreifen mit GE Varnish fixiert und in EPR Quarzglasröhren von Wilmad eingebracht. Die Quarzglasröhrchen wurden mit Heliumgas bei Raumtemperatur und Normaldruck befüllt und verschlossen. Zur Ausrichtung der Proben im Magnetfeld wurde ein dafür angefertigtes Winkelmaß verwendet, das eine Ausrichtung bis auf  $\pm 1^\circ$  ermöglichte.

Die gemessenen X-Band Spektren zeigten keine signifikante Phasenmischung, weshalb Phasenkorrekturen nicht nötig waren. Die Messungen zeigten jedoch einen linearen Hintergrund, der jeweils korrigiert wurde.

## 2.2. Magnetometrie

### 2.2.1. SQUID-Magnetometer

Zur Temperatur- und Magnetfeldsteuerung wurde ein *Magnetic Properties Measurement System* (MPMS) von Quantum Design genutzt. Das verwendete MPMS-XL erzeugt Magnetfelder bis zu 5 T (longitudinal) und es ist möglich, die Proben temperatur von 1,8 K bis 400 K zu variieren. Zur Messung des magnetischen Moments wird die Probe mit dem Probenhalter durch ein Spulenpaar bewegt. Durch diese Bewegung induziert das magnetische Dipolmoment der Probe eine elektrische Spannung in den Spulen. Diese Spannung wird mit einem *Superconducting Interference Device* (SQUID) gemessen. An die so ermittelte Spannungs-Positions-Kurve passt man eine magnetische Dipol-Kurve an. Aus dieser Anpassung kann das magnetische Moment der Probe berechnet werden.

Eine Messreihe wird typischerweise bei konstantem Magnetfeld oder konstanter Temperatur durchgeführt. Um eine Messreihe zu erhalten, wird jeweils mit einem festen Punkt gemessen. Das heißt, die Temperatur bzw. das Magnetfeld wird eingestellt und bei konstanten externen Parametern ein Messpunkt aufgenommen. Somit sind die Messergebnisse unabhängig von der Variationsgeschwindigkeit des Magnetfeldes und der Temperatur. Da die verwendete Spule eine kleine Hysterese besitzt, wurde bei kleinen Magnetfeldern  $B < 0,5$  T der *Oszillationsmodus* verwendet, der diese Tatsache kompensiert. Magnetfelder größer als  $B \geq 0,5$  T wurden mit der *No Overshute* Methode angelegt. Die verwendete typische Scanlänge lag bei 4 cm. Über diese 4 cm wurden jeweils 48 Messpunkte, zur Bestimmung der Spannungs-Positions-Kurve, aufgenommen.

Die Proben wurden in einem Plastik Strohhalm mit einem Durchmesser von 5,5 mm präpariert. Pulverproben wurden in Polycarbonat Kapseln verpackt und mit einem Papierstreifen

in der Mitte des Strohhalmes eingebracht. Die Einkristallproben fixierte man mit GE Varnish auf einen Papierstreifen und brachte sie in den Plastik Strohhalm ein.

### 2.2.2. Vibrationsmagnetometer

Für Messungen der Magnetisierung im Magnetfeldbereich  $5\text{ T} \geq B \geq 15\text{ T}$  wurde ein Vibrationsmagnetometer (VSM)<sup>3</sup> am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden verwendet. Dabei bewegt sich die Probe oszillierend durch ein Pickup-Spulen-Paar. Das magnetische Moment der Probe induziert eine Spannung in der Pickup-Spule, die über ein Voltmeter ausgelesen werden kann [52]. Im konkreten Fall erzeugt ein elektrischer Antrieb Schwingungen von 82 Hz, die einen Probenstab mit Probe zum oszillieren bringt. Der Probenstab besteht aus einem Stahlrohr mit einer Quarzstab-Verlängerung. Am Ende des Quarzstabes sitzt ein Teflon Probenhalter, in dem die Probe eingeklemmt werden kann. Die Probe wird von einem Heizer mit Thermometer umgeben, der zur Temperaturregulation der Probe dient. Der Probenstab, die Probe, der Heizer und die Pickup-Spulen befinden sich in einem doppelwandigen Stahlrohr. Während der Messung befindet sich in dem Stahlrohr Helium-Austauschgas, welches bei Raumtemperatur einen Druck von  $p = 200\text{ mbar}$  aufweist. Im Zwischenraum des doppelwandigen Stahlrohres lässt sich Austauschgas je nach gewünschtem Temperaturbereich einfüllen. Es ist somit möglich, die Temperatur von 4,2 K bis 250 K zu variieren. Der Triebmotor, der die Schwingungen erzeugt, wird über einen Princeton Instruments Regler gesteuert. Je nach magnetischem Moment der Probe lassen sich am Princeton Instruments Regler verschiedene Integrationszeiten des Spannungssignales und der Amplituden der Oszillation einstellen. Das eigentliche Spannungssignal wird über ein Keithley Voltmeter ausgelesen. Der Heizer und das Thermometer werden über ein Lakeshore DRC 91CA Regler gesteuert und ausgelesen. Zur Erzeugung der externen Magnetfelder (longitudinal) wird ein supraleitender Magnet in einem Helium-Kryostat von Cryogenic Limited verwendet. Den Magneten steuert man über ein Netzteil von Oxford Instruments. Alle Instrumente sind mit einem Messrechner verbunden, auf dem ein selbstgeschriebenes LabVIEW Programm zur Steuerung der Messungen läuft.

Die Messungen wurden mit einer Driftrate der Temperatur von 0,5 K/min bei konstantem Magnetfeld bzw. mit einer Driftrate des Magnetfeldes von 0,2 T/min bei konstanter Temperatur durchgeführt. Das Spannungssignal wurde jeweils über eine Sekunde gemittelt. Die Messung der Daten erfolgte kontinuierlich, mit einer hohen Datendichte von 0,001 T<sup>-1</sup> bzw. 0,005 K<sup>-1</sup>.

Die Einkristallinen Proben wurden für die Messungen in den Teflonprobenhalter gespannt. Die Pulverproben wurden in einer Polycarbonat Kapsel gemessen. Zur Zentrierung der Probe im Zentrum des Magnetfeldes erfolgte nach jedem Probenaufbau eine Zentrierungsmessung.

---

<sup>3</sup> Vibrating Sample Magnetometer



Die Magnetisierung wurde nach der Messung mit SQUID-Magnetisierungs-Messungen geeicht um absolute Magnetisierungen zu erhalten. Weiterhin korrigierte man die gemessenen Magnetisierungen um den diamagnetischen Anteil des Messsignales, welcher vom Probenhalter stammt. Die Probenausdehnung berücksichtigte man nicht, da keine absoluten Magnetisierungen gemessen wurden.

### 2.2.3. Pulsfeld-Magnetometrie

Die Magnetisierung von Proben in Magnetfeldern oberhalb von 15 T wurden am Hochfeld-Magnetlabor Dresden (HLD) im Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf (HZDR) in gepulsten Magnetfeldern bis 60 T gemessen. Zur Messung wird ein Spulenpaar verwendet. Dabei befindet sich eine der Spulen nahe der Probe. Die andere Spule befindet sich ausreichend weit entfernt von der Probe, damit die Probe kein Signal in die Spule induziert. Die beiden Spulen sind in der koaxialen Geometrie angeordnet. Die Differenz der induzierten Spannungen während des Pulses in beiden Spulen entspricht der Spannung, die von der Probe induziert wurde. Dies Spannungssignal ist proportional zur Änderung der Magnetisierung der Probe mit dem Magnetfeld  $dM/dB$ . Für die Erzeugung der externen Magnetfelder verwendet man ein baugleiches System, wie für die Elektronenspinresonanz in gepulsten Magnetfeldern. Das externe Magnetfeld wird über ein Spulenpaar oberhalb und unterhalb der Probe ermittelt. Dabei wird das in diese Spulen induzierte Spannungssignal nach der Messung numerisch integriert, um den Wert des externen Magnetfeldes zu erhalten. Zur Temperaturkontrolle des Probenraumes wird das Magnetometer mit den entsprechenden Spulen in einen Helium Kryostaten eingebracht. Zur Erzeugung von Temperaturen unterhalb von 4,2 K kann ein Unterdruck im Kryostat erzeugt werden, mit dem man minimale Temperaturen von 1,5 K erreicht. Für Temperaturen oberhalb 4,2 K ist ein Ohmscher Heizer nahe der Probe angebracht.

Die Durchführung eines Experimentes besteht aus einem Magnetfeldpuls bis 15 T, ohne Probe, bei dem die Pickup und Kompensationsspule aufeinander abgestimmt werden. Nach dieser Abstimmung wird ein voller Magnetfeldpuls bis 60 T ausgeführt, um den Hintergrund für die Messung zu bestimmen. Es folgt der eigentliche Puls mit Probe. Im Anschluss an das Experiment wird das Signal des Spulenpaars oberhalb und unterhalb der Probe numerisch integriert, um den Wert des Magnetfeldes zu erhalten. Mithilfe des so berechneten externen Magnetfeldes wird das Probensignal numerisch integriert, um die Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes zu erhalten [194]. Zur Bestimmung von Absolutwerten wurden die Werte mit SQUID-Messungen kalibriert.

Um eine möglichst große Sensitivität der Messung zu erreichen, ist es wichtig, den gesamten Spulenraum mit der Probe auszufüllen. Aus diesem Grund verwendet man sehr kleine Spulendurchmesser. Die Probe wird dann in einem Plastikstrohhalm mit 1,8 mm Durchmesser präpariert und mit Holzstöpseln verschlossen. Die für diese Messungen in gepulsten

Feldern verwendeten Einkristallproben wurden passend zum Strohalm zurechtgeschnitten und orientiert. Die Experimente wurden von Dr. Iurii Scurschii betreut.

### 2.3. Einkristall Orientierung

Die Einkristallproben wurden mit einem Laue Spektrometer orientiert. Die weiße Röntgenstrahlung wurde mittels einer Röntgenröhre erzeugt. Zur Detektion wurde eine CCD Kamera mit einer szintillierenden Schicht verwendet. Der Abstand zwischen Einkristall und CCD-Kamera betrug 2,00(1) cm. Die Probenposition konnte mit einem drei Achsen Goniometer eingestellt werden. Zur Bestimmung der Probenorientierung verwendete man das Cologne Laue Indexation Program (CLIP) [184]. Während der Aufnahmen wurde die Röntgenröhre mit 35 kV und 20 mA betrieben, die Belichtungszeit für ein Bild betrug 300 s.

### 2.4. Messungen

Material	Messmethode	gemessen von
$\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	Dilatometrie	W. Hergett [75], M. Gertig [58]
	spezifische Wärme	M. Abdel-Hafiez [1]
	Magnetisierung (VSM)	<b>JW</b>
	HF-ESR (DC)	J. Park [157], <b>JW</b>
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	X-Band-ESR	E. Zvereva [240], <b>JW</b>
	Magnetisierung (SQUID)	E. Zvereva [240], <b>JW</b>
	Magnetisierungs (VSM)	<b>JW</b>
	HF-ESR (DC)	J. Park [157]
$\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$	Suszeptibilität	E. Zvereva [220]
	Magnetisierung	E. Zvereva [220]
	HF-ESR (DC)	<b>JW</b>
$\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$	spezifische Wärme	M. Abdel-Hafiez [1]
	Dilatometrie	R. Weis [228]
	Magnetisierung (SQUID)	J. Sannigrahi [224]
	Magnetisierung (VSM)	<b>JW</b>
	Magnetisierung (gepulst)	<b>JW</b>
	HF-ESR (DC)	<b>JW</b>

**Tabelle 2.1.:** Liste (Teil I) der untersuchten Materialien sowie Personen die die Messungen durchgeführten. Eigens durchgeführte Messungen wurden mit **JW** gekennzeichnet.

Material	Messmethode	gemessen von
NiTiO <sub>3</sub>	spezifische Wärme	M. Abdel-Hafiez [1]
	Magnetisierung (SQUID)	J. Kaiser [88], K. Dey [40], <b>JW</b>
	Magnetisierung (VSM)	<b>JW</b>
	Magnetisierung (gepulst)	<b>JW</b>
	HF-ESR (DC)	<b>JW</b>
	X-Band-ESR	<b>JW</b>
CoTiO <sub>3</sub>	spezifische Wärme	M. Abdel-Hafiez [1]
	Magnetisierung (SQUID)	J. Kaiser [88], K. Dey [40], <b>JW</b>
	Magnetisierung (VSM)	<b>JW</b>
	Magnetisierung (gepulst)	<b>JW</b>
	HF-ESR (DC)	<b>JW</b>
	X-Band-ESR	<b>JW</b>
LiFePO <sub>4</sub>	HF-ESR (gepulst)	<b>JW</b>
	spezifische Wärme	M. Abdel-Hafiez [1]
	Dilatometrie	S. Sauerland [110]
	Magnetisierung (SQUID)	C. Neef [146]
	Magnetisierung (VSM)	<b>JW</b>
	Magnetisierung (gepulst)	<b>JW</b>
Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	HF-ESR (DC)	<b>JW</b>
	X-Band-ESR	<b>JW</b>
	HF-ESR (gepulst)	C.Koo [108], <b>JW</b>
	spezifische Wärme	M. Abdel-Hafiez [1]
	Dilatometrie	M. Jonak [84], S. Gu [67]
	Magnetisierung (SQUID)	C. Neef [146]
	Magnetisierung (VSM)	<b>JW</b>
	Magnetisierung (gepulst)	F. Billard [14]
	HF-ESR (DC, $f \leq 450$ GHz)	F. Billard [14], <b>JW</b>
	HF-ESR (DC, $f \geq 450$ GHz)	<b>JW</b>
PbCu <sub>3</sub> TeO <sub>7</sub>	X-Band-ESR	F. Billard [14], <b>JW</b>
	HF-ESR (gepulst)	<b>JW</b>
	Neutronenstreuung	W. Hergert [75], S. Spachman [197]
	HF-ESR	<b>JW</b>

**Tabelle 2.2.:** Liste (Teil II) der untersuchten Materialien sowie Personen die die Messungen durchgeföhrt. Eigens durchgeföhrt Messungen wurden mit **JW** gekennzeichnet.



## 3. Experimentelle Ergebnisse

### 3.1. Spinwellen in $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$

Eisenfluorophosphat mit der idealisierten<sup>1</sup> Formel  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  kann in guter Näherung als Dreiecksgitter-Antiferromagnet betrachtet werden. Es bildet ein für Dreiecksgitter typisches  $1/3$  Magnetisierungs-Plateau aus [77, 78, 104, 190, 201]. Dies macht  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  zu einem Material, welches eingehender untersucht werden sollte, da Dreiecksgitter Antiferromagneten durch geometrische Frustration [35] Potenzial für neue Grundzustände, Anregungen und Multiferroizität bieten [93, 119].

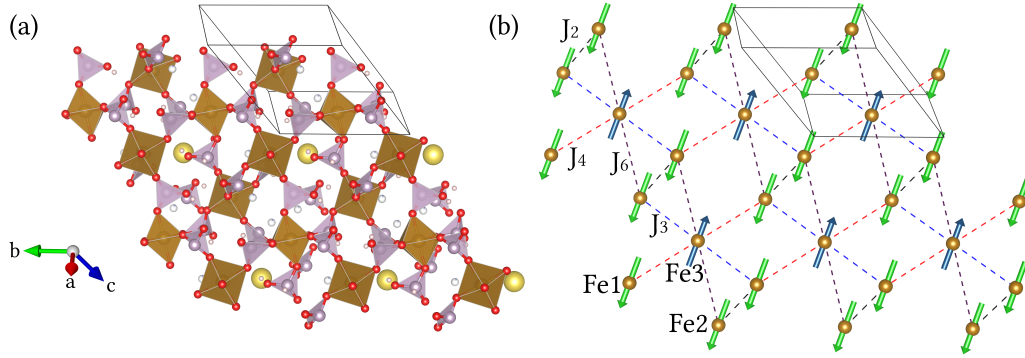
Im Folgenden werden die magnetischen Eigenschaften einer  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  Pulverprobe mithilfe von Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz-Messungen untersucht und die Ergebnisse mittels Magnetisierungs-Messungen und Kernspinresonanz-Ergebnissen eingeordnet. Die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung sind in der Literatur weitgehend unbekannt. Deshalb werden die Ergebnisse mit Materialien, welche eine ähnliche magnetische Gitterstruktur besitzen, verglichen. Die Arbeitsgruppe von Philip Lightfoot an der School of Chemistry der Universität St. Andrews in Großbritannien synthetisierte diese untersuchte Probe erstmals 2016 [144]. Der Großteil der hier gezeigten Daten und deren Interpretation wurde in [220] publiziert.

#### 3.1.1. Kristallstruktur und Magnetisierung

Die Kristallstruktur von  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  ist in Abbildung 3.1a dargestellt, die Strukturdaten stammen aus [144]. Eisen, das in dieser Verbindung oktaedrisch koordiniert ist, weist eine formale Oxidationsstufe von +3 auf. Es ergibt sich ein *high-spin* Zustand mit einem Spin von  $S = 5/2$ . Alle anderen Ionen in  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  besitzen keine ungepaarten Elektronen und sind somit nicht magnetisch. Die Eisenmomente sind in einem Dreiecksgitter in der bc-Ebene angeordnet und weisen komplizierte Austauschpfade über mindestens zwei Sauerstoffionen auf. In Abbildung 3.1b ist die Kristallstruktur auf die Eisenionen reduziert dargestellt. Die eingezeichneten Pfeile deuten die Spinorientierung im Grundzustand an, die aus *first-principle calculations* hervorgehen [220]. Die beiden Spins der Eisenionen Fe1 und Fe2, in grün dargestellt, sind in der Einheitszelle kollinear zueinander ausgerichtet. Der dritte Spin Fe3, blau dargestellt, ist antiparallel zu den beiden anderen

---

<sup>1</sup> Die untersuchte Verbindung enthält kleine Mengen Fluor, welche die physikalischen Eigenschaften nicht weiter beeinflusst [144].

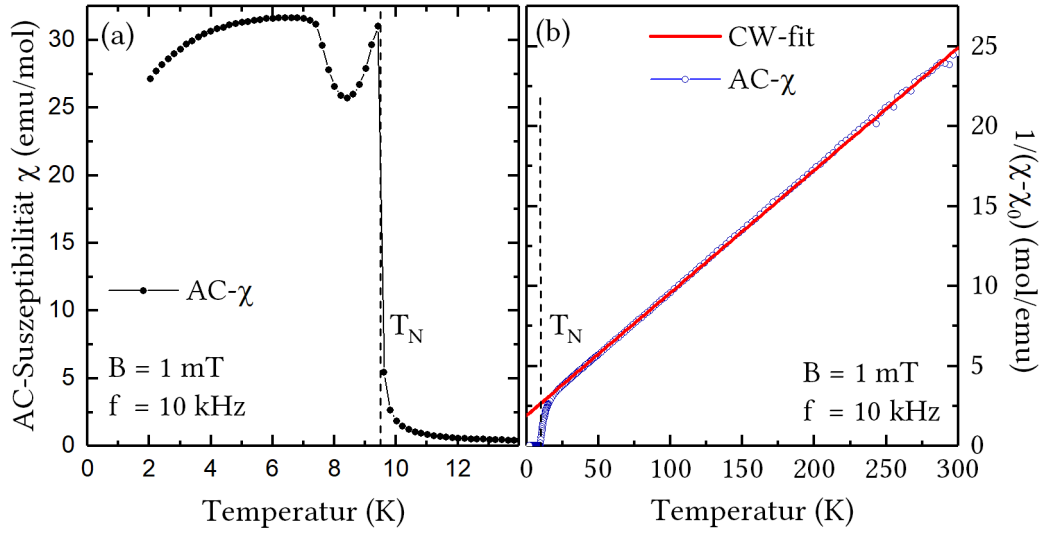


**Abbildung 3.1.:** (a) Kristallstruktur von  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  in der  $bc$ -Ebene mit Einheitszelle, die Strukturdaten stammen aus [144]. In rot ist Sauerstoff, in braun Eisen, in gelb Natrium, in violett Phosphor, in pink Wasserstoff und in blau Fluor gezeigt. (b) Anordnung der Eisenionen mit ferrimagnetischer Spinkonfiguration im Grundzustand. Die gestrichelten Linien zeigen die dominanten Austauschwechselwirkungen  $J_2$ ,  $J_3$ ,  $J_4$  und  $J_6$ , nach [220].

ausgerichtet. Die in Abbildung 3.1b mit gestrichelten Linien eingezeichneten relevanten magnetischen Austauschwechselwirkungen in der  $bc$ -Ebene  $J_2$ ,  $J_3$ ,  $J_4$  und  $J_6$  gehen ebenfalls aus *first-principle calculations* [220] hervor. Die Wechselwirkungen zwischen den Ebenen sind wie die Wechselwirkungen in den Ebenen antiferromagnetisch, jedoch um einen Faktor vier schwächer [220].

Zur experimentellen magnetischen Charakterisierung von  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  wurden AC-Suszeptibilitäts-Messungen von Dr. Elena Zvereva durchgeführt. Der Realteil der magnetischen Suszeptibilität ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Bei Temperaturen oberhalb von  $T = 20$  K folgt die Suszeptibilität einem Curie-Weiss-Gesetz mit einer Weiss-Temperatur von  $\Theta = -22$  K, siehe die rote Linie Abbildung 3.2b. Bei einer Temperatur von  $T_N = 9,5$  K kommt es zu einem Sprung in der Suszeptibilität. Bei  $T \approx 8$  K bildet sich ein Minimum in der Suszeptibilität aus. Bei weiterer Abkühlung unterhalb von  $T \approx 7$  K nimmt die Suszeptibilität langsam mit der Temperatur ab. Der Sprung in der Suszeptibilität bei  $T_N$  wird als Übergang von der paramagnetischen bzw. kurzreichweitig geordneten Phase in die langreichweitig ferrimagnetische<sup>2</sup> Phase interpretiert. Zur weiteren Charakterisierung dieser Phase wurde die Magnetisierung  $M$  von  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  bei  $T = 2,4$  K in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes  $B$  gemessen, siehe Abbildung 3.3. Die Magnetisierung steigt bei kleinen Magnetfeldern mit dem externen Magnetfeld an, bis sie bei  $B_{C1} = 3$  T ein Plateau mit einem durchschnittlichen Wert von  $M_{\text{Plat}} \approx 4,3 \mu_B$  erreicht. Das Plateau erstreckt sich im Magnetfeldbereich von 3 T bis 9 T. Oberhalb von  $B_{C2} \approx 9$  T, steigt die Magnetisierung nahezu linear an, bis die Sättigungs-Magnetisierung  $M_{\text{Sat}} \approx 13,7(5) \mu_B$  bei einem Magnetfeld von  $B_{\text{Sat}} \approx 27$  T erreicht wird.

<sup>2</sup> Im eigentlichen Sinne handelt es sich um eine  $\uparrow\downarrow$  Spinordnung. Diese wird in der Elektronenspinresonanz oft als ferrimagnetischer Zustand bezeichnet.

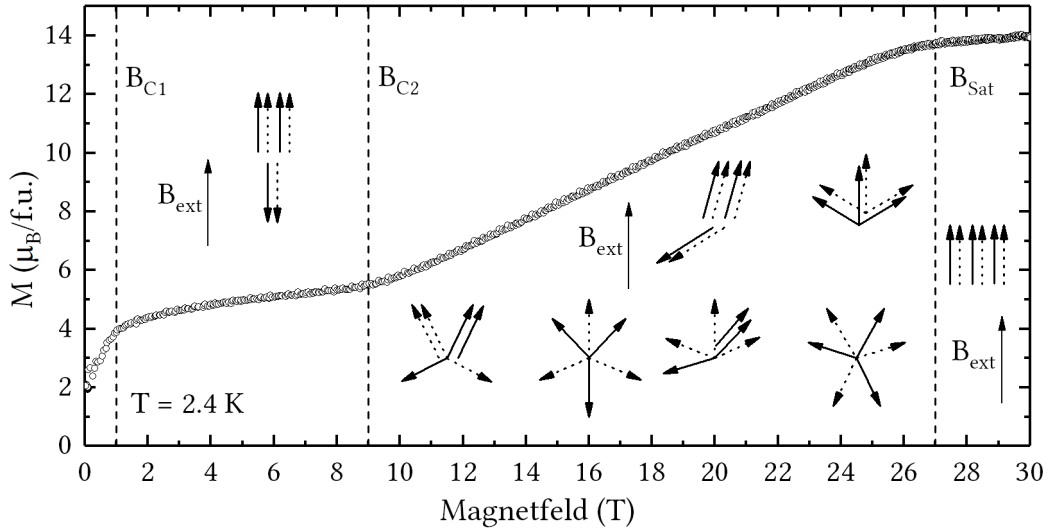


**Abbildung 3.2.:** (a) Realteil der magnetischen AC-Suszeptibilität  $\chi$  und (b) inverse Suszeptibilität  $1/(\chi - \chi_0)$  von  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  in Abhängigkeit der Temperatur. Die gestrichelte Linie zeigt die Néel-Temperatur  $T_N = 9,5$  K und die durchgehende rote Linie in (b) einen Curie-Weiss-Fit mit einer Weiss-Temperatur von  $\Theta = -22$  K. Nach [220].

Im Bereich des Plateaus nimmt die Magnetisierung einen Wert von  $M_{\text{Plat}} \sim 1/3 M_{\text{Sat}}$  an und die Eisenionen an den drei verschiedenen Eisen Gitterplätzen Fe1, Fe2 und Fe3 in  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  weisen dieselbe Valenz auf. Deshalb liegt die Schlussfolgerung nahe, dass sich die magnetische Struktur im Bereich von 1 T bis 9 T aus drei magnetischen Untergittern ergibt. Bei einer hinreichenden magnetokristallinen Anisotropie, einem großen externen Magnetfeld oder durch Quanteneffekte richten sich zwei der magnetischen Untergitter parallel und eines antiparallel zum äußeren Magnetfeld aus. Dadurch entsteht das Plateau [133]. Die Spinkonfiguration ist im entsprechenden Magnetfeldbereich  $B_{C1} < B < B_{C2}$  in Abbildung 3.3 dargestellt. Überschreitet das Magnetfeld den kritischen Wert  $B_{C2}$ , kommt es zu einer Umordnung der Spins. Mögliche Spinzustände sind in Abbildung 3.3 im Magnetfeldbereich  $B_{C2} < B < B_{\text{Sat}}$  dargestellt. Um mehr über diese Spinzustände zu erfahren und den Hamiltonian für dieses Spinsystem aufzustellen bzw. zu ergänzen, wurden Elektronenspinresonanz-Messungen vorgenommen.

### 3.1.2. Elektronenspinresonanz

Zunächst wird die Form der Elektronenspinresonanz-Transmissionsspektren an exemplarischen Spektren bei einer Frequenz von  $f = 230$  GHz und einer Temperatur von  $T = 7$  K beschrieben. Die Transmissionsspektren sowohl einer unfixierten als auch einer mit Eicosan fixierten  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  Probe sind in Abbildung 3.4b dargestellt. Die unfixierte Probe weist eine lorentzförmige Resonanz bei  $B_{\text{res1}} = 7,721(7)$  T und ein mit dieser Resonanz verbundenes Absorptionsplateau auf. Es lässt sich hieraus schließen, dass die Resonanz  $B_{\text{res1}}$  zur leichten Magnetisierungs-Achse gehört, da sich das Pulver im Magnetfeld



**Abbildung 3.3.:** Magnetisierung von  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes  $B$  bei  $T = 2,4 \text{ K}$ . Gestrichelte Linien deuten Phasenübergänge an, nach [220]. Pfeile zeigen die möglichen planaren Gleichgewichtslagen der Untergitter-Magnetisierungen in der jeweiligen Phase mit  $B \parallel B_{iA}$ . Die durchgezogenen und gepunkteten Pfeile zeigen die Ausrichtung der Untergitter in zwei verschiedenen Ebenen, nach [57]

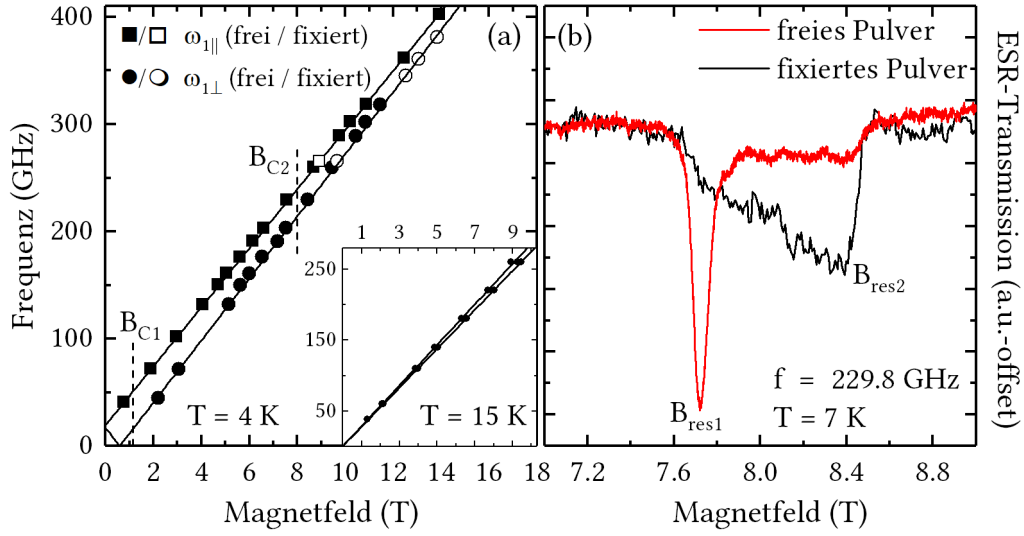
entlang dieser Achse ausrichtet [163]. Das Plateau kommt durch eine nicht vollständige Orientierung des Pulvers zustande. Die fixierte Probe zeigt ein typisches Pulverspektrum mit einer maximalen Absorption bei  $B_{\text{res}2} = 8,44(2) \text{ T}$ . Das Pulverspektrum entsteht durch die unterschiedliche Ausrichtung der Partikel in dem gemessenen Pulver. Die Resonanz  $B_{\text{res}2}$  kommt durch Partikel zustande, die orthogonal zur Anisotropieachse  $B \perp B_{iA}$  ausgerichtet sind. Es wurde jeweils unfixiertes und fixiertes Pulver gemessen, um  $B_{\text{res}1}$  und  $B_{\text{res}2}$  eindeutig festzustellen. Mit steigender Frequenz verschieben sich die Resonanzen zu größeren Magnetfeldern und die Differenz zwischen  $B_{\text{res}1}$  und  $B_{\text{res}2}$  verkleinert sich.

### Frequenz-Magnetfeld-Diagramm

Die aus den Absorptionsspektren ermittelten Resonanzen, gemessen bei  $T = 15 \text{ K}$ , sind im Frequenz-Magnetfeld-Diagramm zusammengefasst, siehe Einschub Abbildung 3.4a. Es werden zwei Resonanzmoden beobachtet. Diese verlaufen durch den Ursprung, wie man es für paramagnetische Resonanzen erwartet. Das Frequenz-Magnetfeld-Diagramm unterhalb der Néel-Temperatur bei  $T = 4 \text{ K}$  ist in Abbildung 3.4a dargestellt. Es ergeben sich zwei Resonanzzweige  $\omega_{1\parallel}$  und  $\omega_{1\perp}$  mit einer extrapolierten positiven Nullfeldaufspaltung für  $\omega_{1\parallel}$  und einer extrapolierten negativen Nullfeldaufspaltung für  $\omega_{1\perp}$ . Beide Resonanzmoden verlaufen linear mit steigendem Magnetfeld.

Man erwartet typischerweise für Ionen mit einer halbbesetzten  $d$ -Schale wie  $\text{Fe}^{3+}$  einen isotropen  $g$ -Faktor von  $g \approx 2$  und eine vernachlässigbare magnetokristalline Anisotropie [2]. Die folgende Analyse zeigt einen anisotropen  $g$ -Faktor und eine kleine Anisotropie. Dieser





**Abbildung 3.4.:** (a) Magnetfeld-Frequenz-Diagramm bei  $T = 4$  K, Einschub bei  $T = 15$  K. Gestrichelte Linien zeigen die Phasengrenzen  $B_{C1}$  und  $B_{C2}$  an. Durchgezogene Linien sind Anpassungen nach Gleichung 3.4. (b) Exemplarische Elektronenspinresonanz-Transmissionspektren der unfixierten Probe (rot) und der fixierten Probe (schwarz). Nach [220].

scheinbare Widerspruch wird in Abschnitt 3.1.3 diskutiert.

Mit der Annahme der mikroskopische Spinordnung in der geordneten Phase im Bereich  $B_{C1} < B < B_{C2}$  als  $\uparrow\uparrow\downarrow$  lässt sich leicht ein Zwei-Untergitter-Molekularfeldmodell in diesem Magnetfeldbereich formulieren. In dem Modell wird eine endliche Temperatur vernachlässigt. Es gilt somit für  $T = 0$  K. Die Spins der Fe1 und Fe2 Untergitter werden zur Magnetisierung  $M_1$  zusammengefasst. Die Summe der Spins an den Positionen Fe3 ergibt die effektive Magnetisierung  $M_2$  des zweiten Untergitters. Somit wird angenommen, dass  $|M_1| = 2|M_2|$ . Daraus ergibt sich ein effektives gyromagnetisches Verhältnis [195]

$$\gamma_{\text{eff}\perp,\parallel} = \frac{M_1 + M_2}{M_1/\gamma_{1\perp,\parallel} + M_2/\gamma_{2\perp,\parallel}} \quad (3.1)$$

mit  $\gamma_i$  dem gyromagnetischen Verhältnis des Untergitters  $i = 1, 2$ .  $\parallel$  und  $\perp$  bezeichnet die jeweilige Komponente des gyromagnetischen Verhältnisses. Dabei gibt  $\parallel$  ( $\perp$ ) an, dass das externe Magnetfeld parallel (orthogonal) zur Anisotropieachse  $B_{iA} \parallel B$  ( $B_{iA} \perp B$ ) anliegt. In dem Modell wird angenommen, dass die Anisotropieachsen der beiden Untergitter kollinear zueinander stehen. Die effektiven Anisotropien sind dann gegeben als [225]

$$B_{\text{eff}A\parallel} = \frac{M_1 B_{1A} + M_2 B_{2A}}{M_1 - M_2} = 2B_{1A} + B_{2A} \quad (3.2)$$

$$B_{\text{eff}A\perp} = \sqrt{2} \frac{M_1 B_{1A} - M_2 B_{2A}}{M_2 - M_1} = -\sqrt{2}(2B_{1A} - B_{2A}) \quad (3.3)$$

Somit gilt für die ferrimagnetischen Resonanzen [225]

$$\omega_{1\perp,\parallel} = -\gamma_{\text{eff},\perp,\parallel}(B + B_{\text{effA}\perp,\parallel}) \quad (3.4)$$

In dieser Resonanzmode präzidieren die beiden Untergitter gemeinsam in Phase, wie in einem Ferromagneten mit der Magnetisierung  $M = M_1 + M_2$ . Aus der Steigung der Resonanzzweige ergeben sich somit direkt die effektiven gyromagnetischen Verhältnisse und aus den Nullfeldaufspaltungen die Anisotropien. Die Gleichung [225]

$$\omega_{2,\parallel} = -\lambda(\gamma_1 M_2 + \gamma_2 M_1) + \frac{\gamma_1^2 M_2 + \gamma_2^2 M_1}{\gamma_1 M_2 + \gamma_2 M_1} B + \frac{\gamma_1^2 M_2 B_{A1} + \gamma_2^2 M_1 B_{A2}}{\gamma_1 M_2 + \gamma_2 M_1} \quad (3.5)$$

beschreibt die antiferromagnetische Austauschmode, in der die Untergitter gegeneinander präzidieren. Für große Austauschwechselwirkungen  $\lambda$  im Vergleich zu den Anisotropien  $B_A \ll \lambda \mu_B$  beträgt die Nullfeldaufspaltung

$$\Delta \approx -\lambda(\gamma_1 M_2 + \gamma_2 M_1) \quad (3.6)$$

Eine Anpassung des Modells an die Elektronenspinresonanz-Daten ist in Abbildung 3.4 zu sehen. Die beiden angepassten Resonanzzweige, berechnet mithilfe der Gleichungen 3.4 und als durchgehende Linien dargestellt, beschreiben die Daten gut. Die ferrimagnetische Austauschmode (siehe Gleichung 3.5) wurde bis zu einer Frequenz von  $f = 410$  GHz nicht beobachtet.

Aus den Anpassungen des Modells an die Daten ergeben sich die effektiven Parameter  $\gamma_{\text{eff}\parallel} = 1,97(1) \mu_B$ ,  $\gamma_{\text{eff}\perp} = 2,07(1) \mu_B$ ,  $B_{\text{effA}\parallel} = 0,7(1)$  T und  $B_{\text{effA}\perp} = -0,6(1)$  T. Unter Verwendung der Gleichungen 3.2, 3.3 ergeben sich für die Anisotropien der Untergitter  $B_{1A} = 2B_{2A} = 0,28$  T. Um die restlichen Parameter, wie die Austauschwechselwirkung  $B_E$ , dieses Molekularfeldmodells festzulegen, wäre eine Beobachtung der ferrimagnetischen Austauschmode bzw. deren Nullfeldaufspaltung notwendig<sup>3</sup>. Es besteht jedoch die Möglichkeit, eine untere Grenze für  $\lambda$  festzusetzen. Mit  $M_1 + M_2 = M_{\text{Plat}}$  und Gleichung 3.6 ergibt sich für die Austauschwechselwirkung  $\lambda > 0,22 \text{ T}^2/\text{GHz}$ . Eine Abschätzung der Austauschwechselwirkung  $\lambda$  aus den dominanten Austauschwechselwirkungen der *first-principle calculations*  $J_2$ ,  $J_3$ ,  $J_4$  und  $J_6$ , welche alle einen Wert von  $J_i \sim 2$  K annehmen, ergibt  $\lambda \approx 2,55 \text{ T}^2/\text{GHz}$ . Die daraus resultierende Nullfeldaufspaltung liegt im Infrarot-Bereich und ist mit dem vorhandenen Spektrometer nicht messbar.

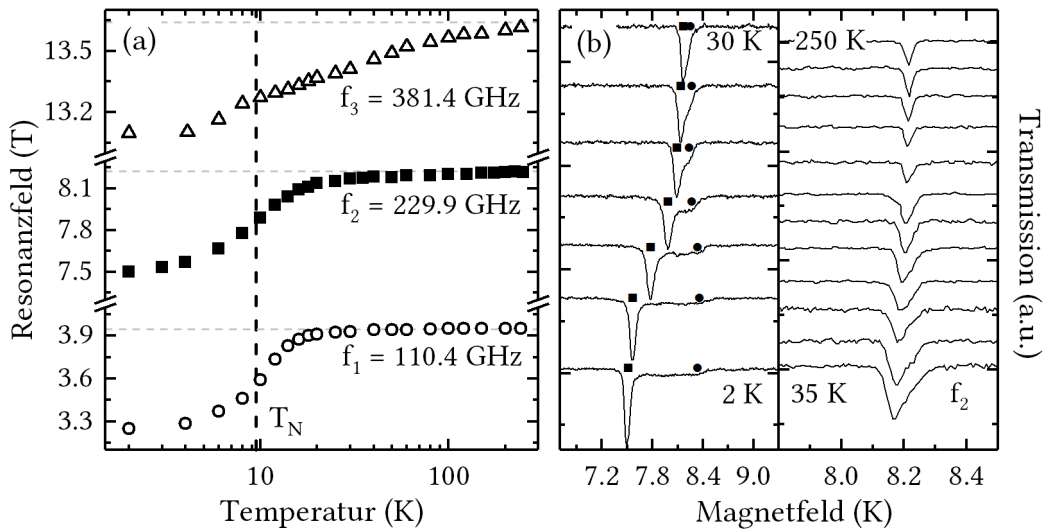
Modellbeschreibungen der Resonanzen unterhalb  $B_{C1}$  und oberhalb  $B_{C2}$  sind nicht ohne Weiteres möglich, da die Gleichgewichtszustände der Untergitter bei diesen Feldern nicht bekannt sind. Die Gleichung 3.4 beschreibt die Resonanzzweige oberhalb von  $B_{C2}$  dennoch gut. Ein Vergleich mit Dreiecksgitter-Antiferromagneten bei Magnetfeldern oberhalb

---

<sup>3</sup> Diese Resonanzmode wurde jedoch bis 410 GHz nicht beobachtet.

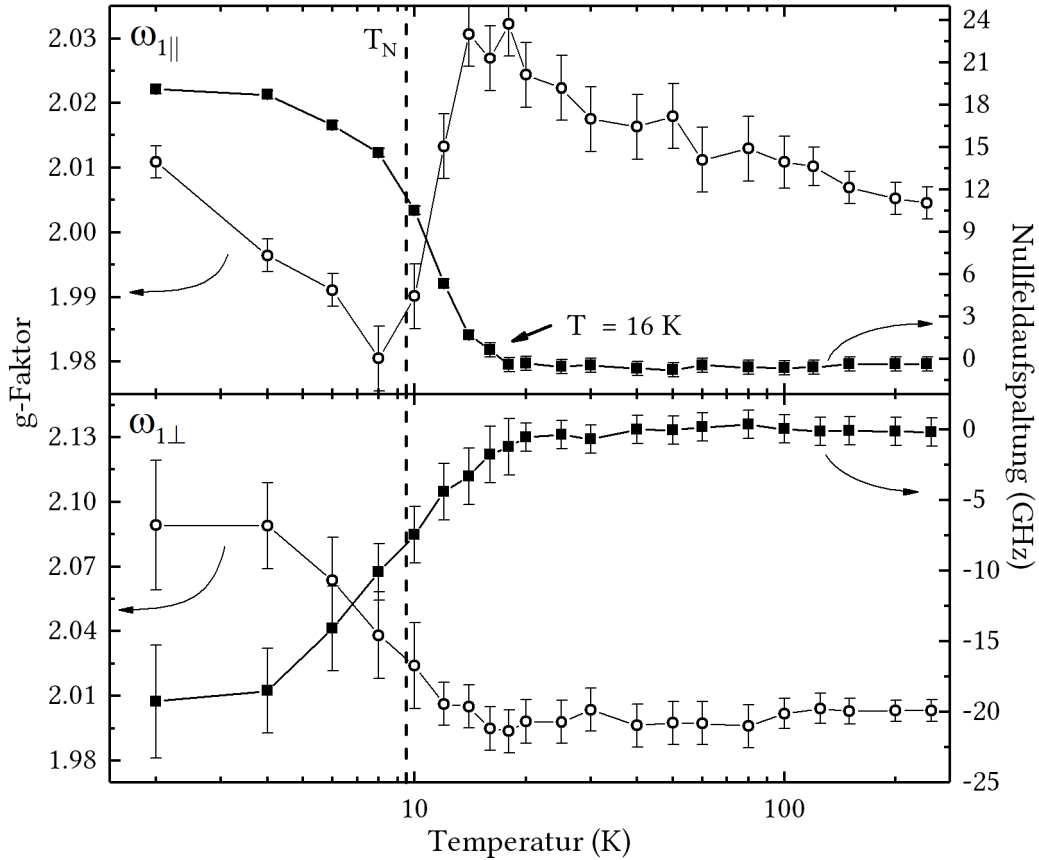
von  $B_{C2}$  ist ebenfalls möglich, da diese oft in einem Drei-Untergittermodell beschrieben werden [98,99,201,203,219,233] und 1/3 Magnetisierungs-Plateaus bilden. Bei dem magnetischen Gitter von  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  handelt es sich in der Theorie nicht im engeren Sinne um ein Dreiecksgitter, da zwischen den Fe3 Momente keine dominante Wechselwirkung vorliegt. Es kommt nur zu einer indirekten Wechselwirkung über die Fe1 und Fe2 Momente. Die Wechselwirkung der Dreiecksgitter-Schichten miteinander kann zu einer Aufspaltung der drei magnetischen Untergitter in sechs magnetische Untergitter in Magnetfeldern unter  $B < B_{C1}$  und  $B > B_{C2}$  führen. Mögliche planare Konfigurationen von sechs Untergittern mit  $B \parallel B_{iA}$  bei Magnetfeldern oberhalb des Plateaus ( $B > B_{C2}$ ), welche zu dem Verlauf der Magnetisierung passen, sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Pfeile mit einer durchgezogenen Linie spiegeln die Untergitter einer Ebene des Dreiecksgitters wieder. Gepunktete Pfeile stellen magnetische Untergitter einer benachbarten Ebene dar. Die Konfigurationen, die sich zu einem Drei-Untergittermodell zusammenfassen lassen, können mithilfe der Elektronenspinresonanz-Daten ausgeschlossen werden. Bei diesen Konfigurationen käme es bei einem Übergang von der kollinearen Konfiguration in die Hochfeldkonfiguration bei  $B_{C2}$  zu einem nicht linearen Resonanzweig  $\omega_{1,\parallel}$  [233]. Die anderen möglichen Konfigurationen werden durch die vorliegenden Elektronenspinresonanz-Daten nicht ausgeschlossen.

### Entwicklung der Resonanzen mit der Temperatur



**Abbildung 3.5.:** (a) Resonanzfelder in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  bei  $f_1 = 110,4$  GHz,  $f_2 = 229,9$  GHz und  $f_3 = 381,4$  GHz. Die vertikale Linie zeigt  $T_N$  an, horizontale Linien zeigen  $g = 2$  Resonanzfelder für die jeweiligen Frequenzen. (b) Elektronenspinresonanz-Transmissionsspektren bei der Frequenz  $f_2$  im Temperaturbereich 2 K bis 250 K. Nach [220].

In Abbildung 3.5b sind Transmissionsspektren des unfixierten  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  Pulvers bei einer Frequenz von  $f_2 = 230$  GHz und Temperaturen von 2 K bis 250 K darge-



**Abbildung 3.6.:** Aus den Resonanzfeldern bei  $f_1$  und  $f_2$  berechneter  $g$ -Faktor und Nullfeldaufspaltung in Abhängigkeit der Temperatur für die Resonanzzweige  $\omega_{1,\parallel}$  und  $\omega_{1,\perp}$

stellt. Mit steigender Temperatur verschieben sich die Resonanzfelder der  $\omega_{1,\parallel}$ ,  $\omega_{1,\perp}$  Moden zu höheren bzw. kleineren Magnetfeldern. Bei  $T = 10$  K, knapp über der Néel-Temperatur  $T_N = 9,5$  K, zeigen die Resonanzen eine Aufspaltung von  $\sim 0,4$  T. Die Resonanzen nähern sich mit steigender Temperatur weiter an. Bei  $T = 200$  K zeigt sich keine Aufspaltung mehr. Ein ähnliches Verhalten wird bei den Frequenzen  $f_1 = 110$  GHz und  $f_3 = 381$  GHz mit steigender Temperatur beobachtet. Eine Zusammenfassung der zur leichten Magnetisierungs-Achse gehörigen Resonanzfelder  $\omega_{1,\parallel}$  bei den Frequenzen  $f_1$ ,  $f_2$  und  $f_3$  in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 3.5a zu sehen. Mit steigender Temperatur bis zur Néel-Temperatur verschieben sich die Resonanzfelder für alle drei gemessenen Frequenzen zu höheren Magnetfeldern. Oberhalb der Néel-Temperatur bei  $T \approx 20$  K nähern sich die Resonanzfelder für  $f_1$  und  $f_2$  schnell einem Wert an, der einem paramagnetischen  $g$ -Faktor von  $g \approx 2$  entspricht (siehe horizontale Linien in Abbildung 3.5a). Ab dieser Temperatur wird eine sehr langsame Erhöhung der Resonanzfelder beobachtet. Das Resonanzfeld der Frequenz  $f_3$  steigt hingegen monoton mit der Temperatur und nähert sich dann ebenfalls einem  $g$ -Faktor von  $g \approx 2$ . Aus den Resonanzfeldern gemessen bei  $f_1$  und  $f_2$  kann der effektive  $g$ -Faktor und die Nullfeldaufspaltung berechnet werden, da sowohl in der lang-

reichweitig geordneten Phase als auch oberhalb der Néel-Temperatur ein linearer Verlauf der Resonanzzweige vorliegt (siehe Abbildung 3.4).

Die Ergebnisse dieser linearen Anpassungen für  $B_{iA} \parallel B$  und  $B_{iA} \perp B$  sind in Abbildung 3.6 dargestellt. Es wird deutlich, dass Nullfeldaufspaltungen auch oberhalb von  $T_N = 9,5 \text{ K}$  bis ca.  $15 \text{ K}$  beobachtet werden können. Die effektiven  $g$ -Faktoren ändern sich mit der Temperatur. Der  $g$ -Faktor der Resonanz  $\omega_{1,\perp}$  nimmt von  $g = 2,09(3)$  nach  $g = 2,00(1)$  bei  $16 \text{ K}$  ab. Für die Resonanz  $\omega_{1\parallel}$  kommt es für  $T < T_N$  zu einer Abnahme des  $g$ -Faktors. Oberhalb von  $T_N$  nimmt der  $g$ -Faktor bis  $T \approx 15 \text{ K}$  zu. Im weiteren Verlauf nähert er sich asymptotisch dem  $g$ -Faktor  $g = 2,05(1)$  an.

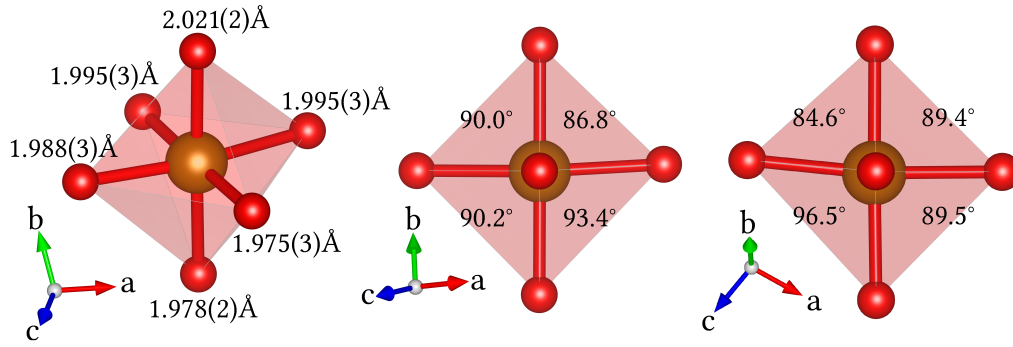
Es wird eine Änderung der Nullfeldaufspaltung mit der Temperatur erwartet, da die magnetischen Anisotropien proportional zu den Untergitter-Magnetisierungen  $B_{iA} \sim M_i$  sind (siehe Gleichung 3.4). Es kann somit von den Nullfeldaufspaltungen auf die Untergitter-Magnetisierungen bzw. den Ordnungsparameter der Untergitter geschlossen werden. Durch die starken kurzreichweitigen Wechselwirkungen kommt es bei der Bestimmung des Ordnungsparameters jedoch zu großen Fehlern, weshalb hier auf eine detaillierte Analyse verzichtet wird. Die besten Anpassungen der Funktion  $(T_C - T)^\beta$  an die Messwerte ergeben Werte von  $\beta_1 = 0,38(4)$  für Fe1 und Fe2 und  $\beta_2 = 0,23(5)$  für Fe3.

### 3.1.3. Diskussion und Einordnung der Ergebnisse

Die beobachteten Resonanzen bei  $T = 4 \text{ K}$  lassen sich im Bereich  $B_{C1} < B < B_{C2}$  sehr gut mit einem Zwei-Untergittermodell beschreiben. Die Anpassung des Modells an die Daten ergab eine magnetokristalline Anisotropie von  $B_A = 0,28 \text{ T} = B_{1A} = 2B_{2A}$ . Bei Feldern größer als  $B_{C2}$  konnte keine exakte Beschreibung gefunden werden, da die Gleichgewichts-Konfiguration der magnetischen Untergitter unbekannt ist. Die Ergebnisse sind konsistent mit Elektronenspinresonanz-Studien magnetischer Materialien, die ein Magnetisierungs-Plateau aufweisen. Die Ergebnisse sind ebenfalls mit den *first-principle calculations* aus [220] vereinbar.

Messungen der Elektronenspinresonanz-Transmission bei verschiedenen Temperaturen zeigen eine Anregungslücke bei tiefen Temperaturen. Die Anregungslücke resultiert aus der Einzelionen-Anisotropie, den Austauschwechselwirkungen und der magnetischen Ordnung. Die resultierenden kritischen Exponenten,  $\beta_{\text{ESR},1} = 0,38(4)$  und  $\beta_{\text{ESR},2} = 0,23(5)$  zeigen keine signifikanten Abweichungen zu den Werten, die durch die Mößbauerspektroskopie bestimmt wurden ( $\beta_{\text{MB},1} = 0,339(1)$  und  $\beta_{\text{MB},2} = 0,234(1)$  [220]).

Dies beantwortet jedoch nicht die Frage, wodurch die Anisotropie des  $g$ -Faktors und die Einzelionen-Anisotropie entstehen. Bei einem Eisenion  $\text{Fe}^{3+}$  in einer *high-spin* Konfiguration ist jedes der  $d$ -Orbitale einfach besetzt und man erwartet einen Bahndrehimpuls  $L = 0$ . Somit kann in erster Näherung keine Kopplung der Elektronenspins zum Kristallfeld



**Abbildung 3.7.:** Eisenion der FeI Position des  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  Kristallgitters und Sauerstoffionen, die ein verzerrt-oktaedrisches Kristallfeld bilden, in verschiedenen kristallografischen Richtungen. Längen geben den Abstand zwischen Eisenionen und Sauerstoffionen an. Winkel geben den Bindungswinkel der O–Fe–O Bindung an, der Fehler der Winkel ist jeweils  $0,1^\circ$ . Strukturdaten aus [220].

stattfinden und man erhält einen isotropen  $g$ -Faktor und eine verschwindende Einzelionen-Anisotropie [217]. Die naheliegendste Erklärung für die Anisotropie stellt deshalb ein *Spin crossover* dar. Das heißt, der Spin  $S = 5/2$  Zustand geht durch starke Kristallfeldwechselwirkungen in einen Spin  $S = 3/2$  Zustand über. Dies kann jedoch ausgeschlossen werden, da bei hohen Temperaturen im Bereich von 50 K bis 300 K die Curie-Weiss-Anpassung einen  $S = 5/2$  Zustand aufzeigt. Bei tiefen Temperaturen kann aus der Sättigungs-Magnetisierung  $M_{\text{Sat}} \approx 13,7(5) \mu_{\text{B}}$  auf einen  $S = 5/2$  Zustand geschlossen werden, da man für einen  $S = 3/2$  Zustand eine Magnetisierung von  $M_{\text{Sat}} = 9\mu_{\text{B}}$  erwartet. Somit wird angenommen, dass für den gesamten untersuchten Temperatur- und Magnetfeld-Bereich ein Spin von  $S = 5/2$  vorliegt.

Als Ursprung der Anisotropie kommen magnetische Dipolwechselwirkungen oder die Beimischung von angeregten Bahndrehimpuls-Zuständen in Frage. Dipolwechselwirkungen können als alleinige Ursache ausgeschlossen werden, da die Anregungslücke für reine Dipolwechselwirkungen zu groß ist. Die Beimischung anderer Bahndrehimpuls-Zustände wurde in der Literatur ausführlich am Beispiel  $\text{MnF}_2$  diskutiert, bei dem ein  $\text{Mn}^{2+}$ -Ion mit Spin  $S = 5/2$  Zustand mit Fluor oktaedrisch koordiniert ist [44, 165, 185, 186]. Diese Überlegungen verdeutlichen, dass auch Verzerrungen des oktaedrischen Kristallfeldes zu einer größeren Beimischung und somit größeren Anisotropie führen können [187]. Ein näherer Blick auf die lokale Umgebung der Eisenionen in  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$ , siehe Abbildung 3.7 zeigt, dass die Umgebung stark von einem perfekten Oktaeder abweicht und so die Anisotropie erklären kann. Diese kleinen magnetokristallinen Anisotropien spielen auch für andere  $\text{Fe}^{3+}$  Komplexe, wie das multiferroische  $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$  [42] und  $\text{Bi}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}\text{F}$  [213], eine zentrale Rolle für deren Eigenschaften. Die Temperaturabhängigkeit der Anisotropie oberhalb der Ordnungstemperatur kann mit strukturellen Änderungen, die das Kristallfeld verändern,

erklärt werden. In der geordneten Phase tragen außerdem Spin-Spin-Korrelationseffekte zur Anisotropie des  $g$ -Faktors bei.

Weitere Details über den Ursprung der Anisotropie würden sich über eine Dotierungsserie ermitteln lassen. Bei einer teilweisen Substitution des Eisens in  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  durch Aluminium oder Gallium unterbindet man Wechselwirkungen. So vermeidet man Korrelationseffekte und kann die Temperaturabhängigkeit des  $g$ -Faktoren, die aus den Kristallfeldeffekten resultiert, bestimmen. Eine Dotierungsserie mit unmagnetischen Ionen könnte ebenfalls Aufschluss darüber geben, ob der Ursprung des Magnetisierungs-Plateaus eine Ising-artige Anisotropie ist oder ob der Plateau-Zustand durch Fluktuationen stabilisiert wird [133, 196].

Im Endergebnis liefern die Elektronenspinresonanz-Daten einen wichtigen Beitrag zur Ermittlung der relevanten Parameter des Spin-Hamiltonians und zum tieferen Verständnis von  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$ . Die Elektronenspinresonanz-Ergebnisse bilden eine gute Basis für weitere Experimente. Sie regen dazu an, Untersuchungen der Gitterstruktur als Funktion der Temperatur durchzuführen.





### 3.2. Phasendiagramme und Spinwellen in $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Alpha-Kupfervanadiumoxid ( $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ) ist eine kristalline Verbindung, die sich durch das gleichzeitige Auftreten eines spontanen ferrimagnetischen<sup>4</sup> Moments in der antiferromagnetisch geordneten Phase und ferroelektrischer Ordnung bei der kritischen Temperatur  $T_N = 34\text{ K}$  auszeichnet [11, 62]. Eine Kopplung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften wurde erstmals von [179] und später von [117] gemessen. Bei Messungen der dielektrischen Polarisierung wurde eine der größten spontanen Polarisierungen von nicht idealen<sup>5</sup> multiferroischen, auf Kupfer basierenden Materialien gefunden [180]. Besonders interessant sind die magnonischen Anregungen in  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ . Diese liefern den ersten experimentellen Nachweis von nicht-reziproken Magnonen in einem Antiferromagneten [63] und wurden ein Jahr vor dem experimentellen Nachweis 2016 prognostiziert [72]. Diese Anregungen sind einer der Gründe, weshalb  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  als Modellsystem für die Festkörperphysik eine wichtige Rolle spielt. Die Spintronik sieht ebenfalls Potential in  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , da Materialien mit nicht-reziproken Spinwellen beispielsweise zum Bau logischer Schaltungen vorgeschlagen werden [30, 33].

Diese außergewöhnlichen Eigenschaften entstehen durch ein Zusammenspiel vieler Faktoren. In der vorliegenden Arbeit werden im Folgenden die magnetischen Eigenschaften näher mittels Magnetisierungs-Messungen und Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz untersucht. Die hier gezeigten Daten und Interpretationen wurden größtenteils in der Veröffentlichung [224] publiziert. Die untersuchte polykristalline Probe des  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  wurde mittels konventioneller Festkörpersynthese in der Arbeitsgruppe von S. Majumdar hergestellt [180].

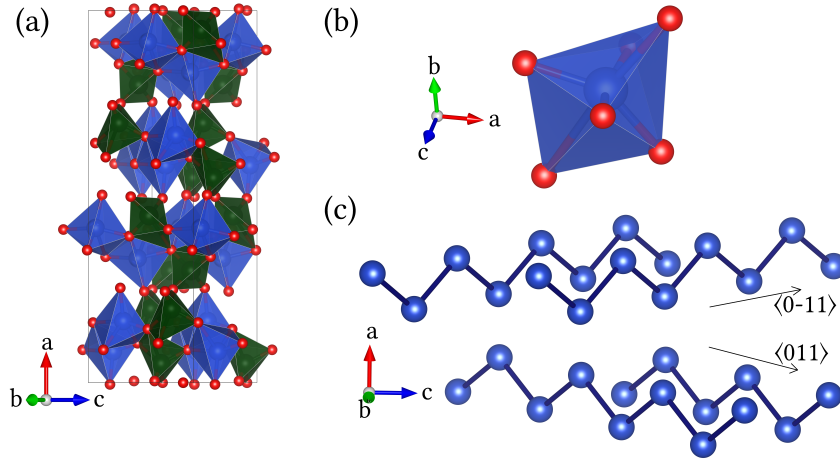
#### 3.2.1. Kristallstruktur und Wechselwirkungen

Die Kristallstruktur von  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ist in Abbildung 3.8a dargestellt. Die Strukturdaten stammen aus [171]. Die Kupferionen weisen in dieser Verbindung eine Elektronenkonfiguration von  $[\text{Ar}]\text{3d}^9$  ( $\text{Cu}^{+2}$ ) auf. Mit der Annahme, dass die orbitalen Momente vollständig *gequencht* sind, ergibt sich ein Gesamtdrehimpuls bzw. Spin von  $S = 1/2$ . Die Vanadiumionen besitzen eine Elektronenkonfiguration von  $[\text{Ar}]\text{3d}^0$  und sind somit unmagnetisch. Die  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen sind durch Sauerstoffionen koordiniert, siehe Abbildung 3.8. Die dadurch gebildeten Sauerstoff-Polyeder teilen sich je eine Kante und bilden rechtwinklig zueinander verlaufende Zick-Zack-Ketten entlang  $\langle 0\bar{1}1 \rangle$  und  $\langle 011 \rangle$  in der bc-Ebene [21, 179], siehe Abbildung 3.8c. Je zwei  $\text{VO}_4$  Tetraeder bilden anionische  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  Gruppen. Diese trennen die Ketten [13].

Die aus der Kristallstruktur zu vermutenden magnetischen Wechselwirkungen sind einerseits die Wechselwirkungen innerhalb der Zick-Zack-Ketten, andererseits nicht vernach-

<sup>4</sup> Hier, wie oft in der ESR, als ferrimagnetisch bezeichnet, obwohl es sich im eigentlichen Sinne um eine Spin-Verkantung handelt, wie im weiteren diskutiert wird.

<sup>5</sup> „Nicht ideal“ beschreibt die Tatsache, dass die Ferroelektrizität als Beiprodukt komplexer Gitterverzerrungen, magnetischer Ordnung bzw. Ladungsordnung hervorgerufen wird [29, 223].



**Abbildung 3.8.:** (a) Kristallstruktur von  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  nach Strukturdaten aus [171], mit einer Darstellung von Kupferionen in blau, Vanadiumionen in grün und Sauerstoffionen in rot. (b) Kupferion im stark verzerrten Sauerstoffoktaeder. (c) Ketten, die durch Kupferionen gebildet werden. Pfeile geben die Richtung der Ketten in der bc-Ebene an.

lässigbare Wechselwirkungen zwischen den Ketten. Dies führt zu einem nicht trivialen Austausch-Netzwerk, welches als helikales Honigwabengitter entlang der b-Achse beschrieben werden kann [62, 180]. Die Kristallstruktur ist nicht zentral-symmetrisch und bricht somit die Inversions-Symmetrie. Dies erlaubt Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkungen [45, 140] und ermöglicht elektrische Polarisierbarkeit.

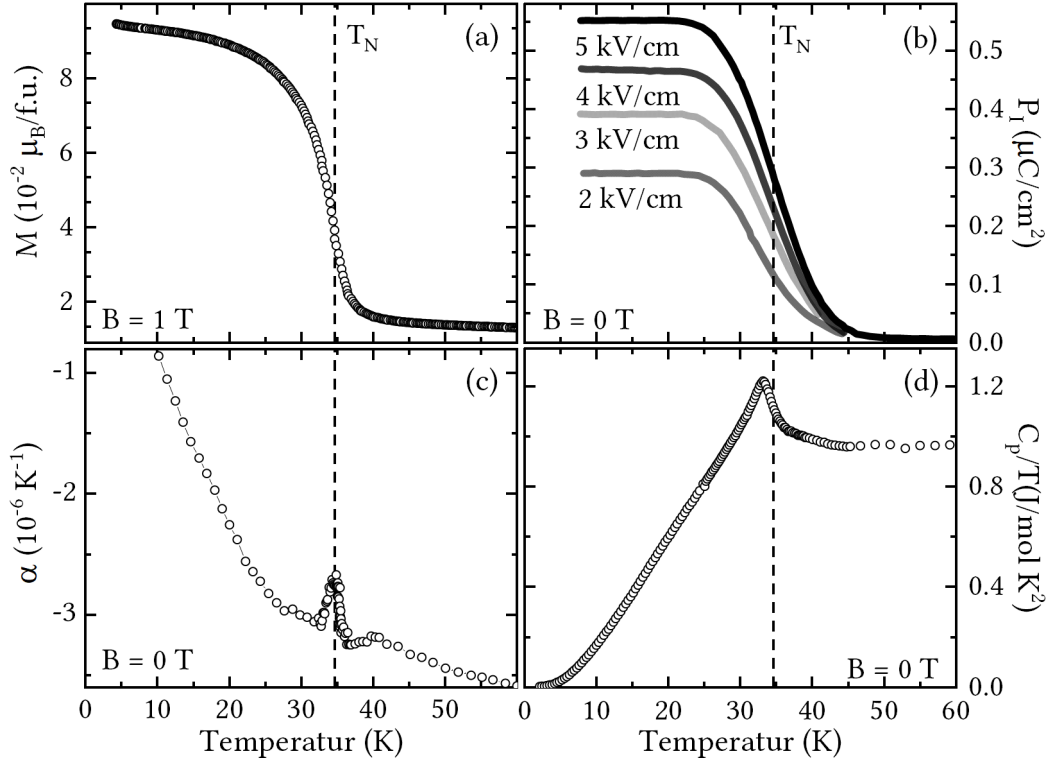
$\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  ordnet bei tiefen Temperaturen unterhalb  $T_N = 34\text{ K}$  antiferromagnetisch [162, 179]. Diese Ordnung bricht die Zeitumkehrinvarianz und ermöglicht so eine Kopplung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften [29, 30].  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  bildet somit ein helikales Honigwabengitter-Quanten-Spinsystem mit Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkungen sowie einer Kopplung der magnetischen und elektrischen Eigenschaften.

### 3.2.2. Magnetisierung

Die Magnetisierung, die thermische Ausdehnung<sup>6</sup>, die spezifische Wärmekapazität<sup>7</sup> und die elektrische Polarisierung [180] bei Temperaturen um die magnetische Ordnungstemperatur sind in Abbildung 3.9 dargestellt. Die Magnetisierung (Abbildung 3.9a), gemessen bei einem externen Magnetfeld von  $B = 1\text{ T}$ , steigt mit fallender Temperatur langsam an. Bei Temperaturen oberhalb  $T = 40\text{ K}$  ist dieser Anstieg Curie-Weiss-artig mit einer Weiss-Temperatur von  $\Theta = 81,5\text{ K}$  [117]. Unterhalb  $T = 40\text{ K}$  nimmt die Steigung zu und es bildet sich ein magnetisches Moment von  $\sim 0,1\mu_B/\text{f.u.}$  aus. Die Temperatur von  $T_N = 34\text{ K}$ , bei der die Magnetisierungs-Änderung einen extremalen Wert annimmt, kennzeichnet den Phasenübergang von der paramagnetischen bzw. kurzreichweitig geordneten Phase in die langreichwei-

<sup>6</sup> Gemessen von Robin Weis [228].

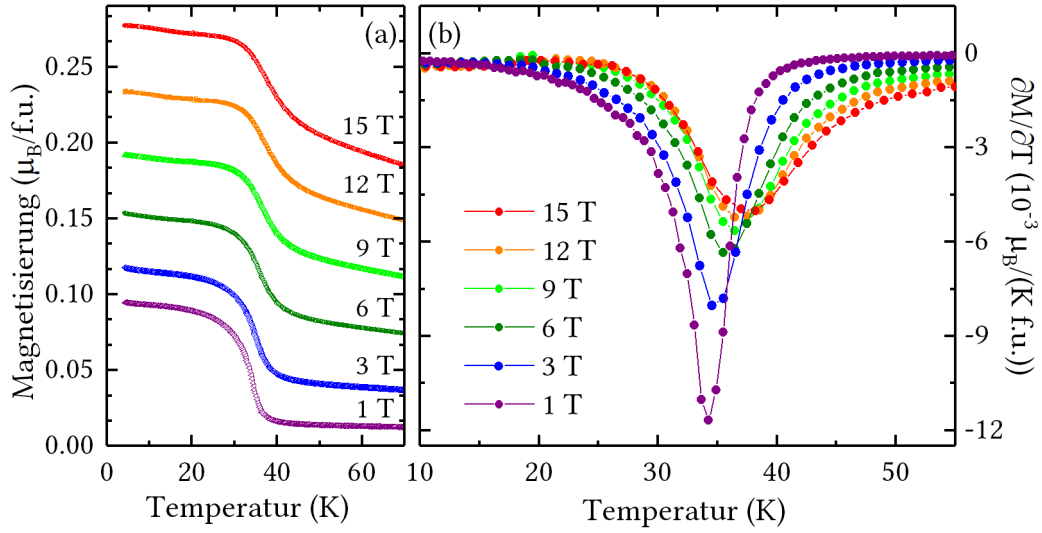
<sup>7</sup> Gemessen von Mahmoud Abdel-Hafez [224].



**Abbildung 3.9.:** (a) Magnetisierung bei  $B = 1$  T, (b) spontane elektrische Polarisation, nach [180], (c) thermischer Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  gemessen von Robin Weis [224], (d) spezifische Wärmekapazität, gemessen von Mahmoud Abdel-Hafez [224], als Funktion der Temperatur. Vertikale Linien zeigen die Néel-Temperatur  $T_N = 34$  K, bestimmt aus den Magnetisierungs-Messungen. Nach [224].

tig geordnete bzw. Spin-verkantete Phase. Diese Temperatur ist in Abbildung 3.9 mit einer vertikalen Linie gekennzeichnet. Das ferrimagnetische Verhalten wird in der Literatur einem Moment zugeschrieben, das durch Spin-Verkantungen der Kupferspins in der c-Achse des Kristalls entsteht [62]. Im gleichen Temperaturbereich kann man eine spontane elektrische Polarisation der Probe beobachten, siehe Abbildung 3.9b. Der thermische Ausdehnungskoeffizient, dargestellt in Abbildung 3.9c, nimmt bei tiefen Temperaturen negative Werte an und weist auf deutliche strukturelle Änderungen im Bereich der Ordnungstemperatur hin. Der Verlauf der spezifischen Wärmekapazität, siehe Abbildung 3.9d, zeigt eine Anomalie bei  $T_N$ . Das gleichzeitige Auftreten der magnetischen Ordnung, der Anomalien in  $\alpha$  und der elektrischen Polarisation zeigen magnetoelastische und magnetoelektrische Kopplungen.

Der Einfluss von externen magnetischen Feldern auf die Magnetisierung als Funktion der Temperatur und deren Ableitung ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Ableitung der Magnetisierung, gemessen bei  $B = 1$  T, weist nur geringe Änderungen oberhalb von  $T \geq 45$  K auf. Mit fallender Temperatur kommt es zu einem Minimum in  $\partial M / \partial T$ . Dieses kennzeichnet bei  $T_N = 34$  K den Phasenübergang. Mit fallender Temperatur unterhalb  $T_N$  steigt die Ableitung asymptotisch bis  $T = 4,2$  K an. Ein größeres externes Magnetfeld verbreitert



**Abbildung 3.10.:** (a) Magnetisierung und (b) Ableitung der Magnetisierung  $\partial M/\partial T$  bei verschiedenen Magnetfeldern von 1 T bis 15 T bei Temperaturen um die Néel-Temperatur  $T_N = 34$  K.

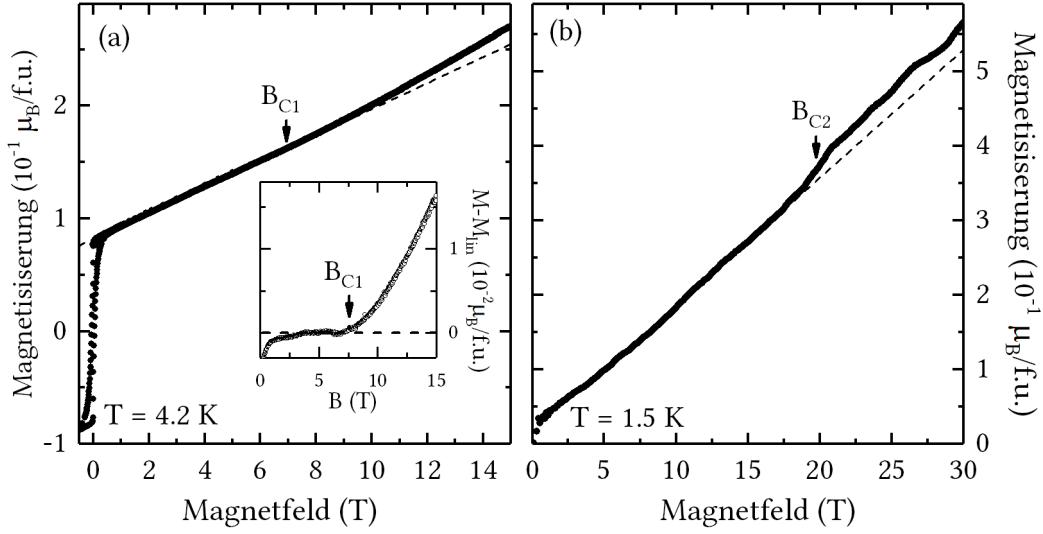
den Phasenübergang. Dies wird durch die Verbreiterung der Ableitung  $\partial M/\partial T$  deutlich. Der Charakter des Phasenübergangs ändert sich ebenfalls. Bei kleinen Feldern zeigt die Ableitung der Magnetisierung ein  $\lambda$ -artiges Verhalten. Dies deutet auf einen Phasenübergang zweiter Ordnung hin. Mit zunehmendem externen Magnetfeld überlagert ein Sprung in  $\partial M/\partial T$  den Peak. Der Phasenübergang verschiebt sich, wie thermodynamisch zu erwarten, mit steigendem Magnetfeld zu höheren Temperaturen  $\partial T_N/\partial B$ . Das externe Magnetfeld stabilisiert in diesem Fall die magnetische Phase mit der größeren Magnetisierung [17]. Qualitativ kann man die Feldabhängigkeit der Néel-Temperatur bei einem kontinuierlichen Phasenübergang, hier bei kleinen Magnetfeldern, mit der folgenden Abhängigkeit [16] berechnen

$$\frac{dT_N}{dB} = -T_N \frac{\Delta\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)|_B}{\Delta c_p} \quad (3.7)$$

mit der Steigung  $\Delta(\partial M/\partial T) = 0,0077(1) \mu_B/(\text{K} \cdot \text{f.u.})$  und dem Sprung in der spezifischen Wärme  $\Delta c_p = 8,6(10) \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . Damit ergibt sich für die Feldabhängigkeit der Ordnungstemperatur  $dT_N/dB = 0,34(1) \text{ K}/\text{T}$ . Dies stimmt sehr gut mit dem aus dem Phasendiagramm 3.12 ermittelten Wert  $dT_N/dB = 0,35(3) \text{ K}/\text{T}$  überein. Bei Magnetfeldern im Bereich von 9 T bis 15 T ergibt der nahezu magnetfeldunabhängige Sprung der Magnetisierung  $\Delta M = 0,054(2) \mu_B$  mithilfe der Relation

$$\frac{dT_N}{dB} = -\frac{\Delta M}{\Delta S} \quad (3.8)$$

und der Abhängigkeit der Néel-Temperatur vom Magnetfeld die Entropie-Änderung  $\Delta S =$

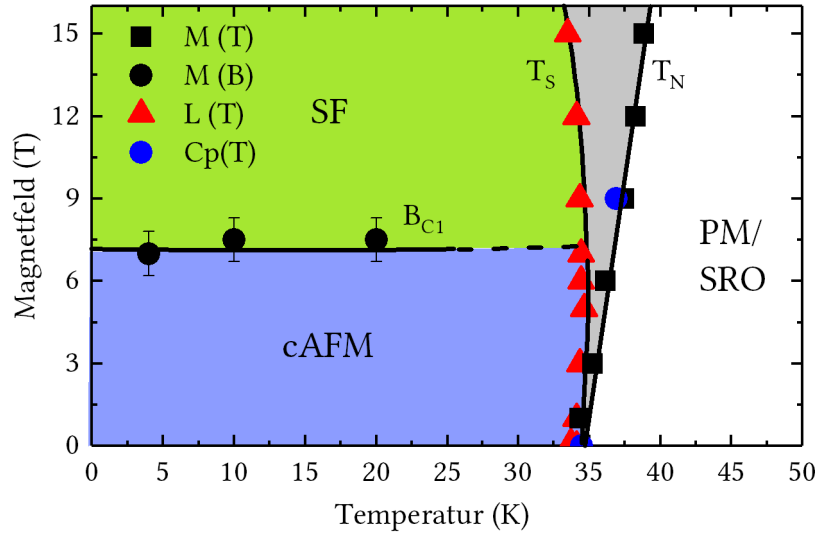


**Abbildung 3.11.:** Magnetisierung als Funktion des externen Magnetfeldes. (a) VSM Messungen bei  $T = 4,2$  K bis  $B = 15$  T. Der Einschub zeigt die Differenz der Magnetisierung und dem linearen Anteil zwischen 1 T bis 6 T der Magnetisierung. (b) Pulsfeld-Messungen bei  $T = 1,5$  K bis  $B = 30$  T. Gestrichelte Linien sind Hilfslinien zur Bestimmung der kritischen Magnetfelder  $B_{C1}$  und  $B_{C2}$ .

0,95(5) J/(K · mol) des Phasenüberganges. Dabei interpretiert man den Übergang als diskontinuierlichen Phasenübergang.

Zur weiteren Untersuchung der Magnetfeldabhängigkeit der Magnetisierung wurden Messungen bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit des Magnetfeldes durchgeführt, siehe Abbildung 3.11a. Die Magnetisierungs-Kurve der VSM Messung, bei  $T = 4,2$  K, zeigt bei kleinen Feldern einen steilen Anstieg. Dieser wird mit der Ausrichtung der Momente assoziiert, die aus der Verkantung der Spins resultieren. Danach verläuft die Kurve bis zu einem Magnetfeld von 7(1) T ( $B_{C1}$ ) linear. Ab diesem Magnetfeld weist die Magnetisierung eine Linkskrümmung auf. In Pulsfeld-Messungen bei  $T = 1,5$  K ist eine weitere Anomalie bei  $B_{C2} = 19,5(9)$  T erkennbar, siehe Abbildung 3.11b. Die Magnetisierung verläuft ab  $B_{C2}$ , in den Grenzen der Messgenauigkeit, bis 30 T linear. Eine Sättigung der Magnetisierung konnte bis 30 T nicht beobachtet werden. Die Phasenübergänge  $B_{C1}$  und  $B_{C2}$  wurden jeweils auf die Mitte des Sprunges in  $M$  festgelegt. Die aus der Literatur bekannten Phasenübergänge für  $B||a$  einer einkristallinen Probe des  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  bei  $B_{C1} = 6$  T und  $B_{C2} = 18$  T, konnten somit im Rahmen der Messgenauigkeit in der polykristallinen Probe bestätigt werden. Die Überschätzung der kritischen Felder der Phasenübergänge der polykristallinen Probe wird der Pulvermittlung und somit der Verbreiterung der Phasenübergänge zu hohen Feldern zugeschrieben. Da der Phasenübergang  $B_{C2}$  nur bei 1,5 K beobachtet wurde, wird diese Phasengrenze im Weiteren nicht diskutiert.

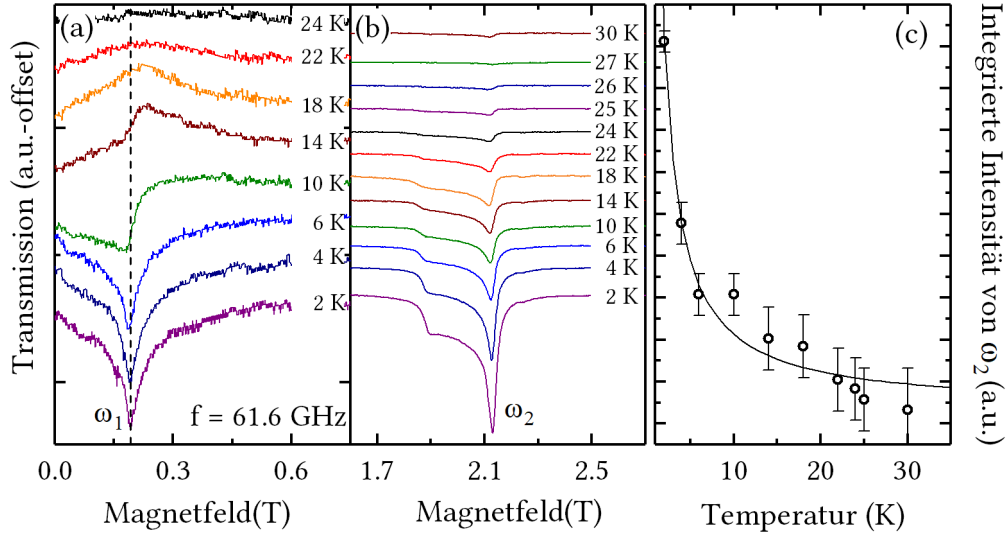
Aus den Anomalien in den Magnetisierungs- und thermischen Ausdehnungs-Ergebnissen lässt sich das magnetische Phasendiagramm konstruieren, welches in Abbildung 3.12 dar-



**Abbildung 3.12.:** Magnetisches Phasendiagramm. Linien dienen der optischen Führung. SF, cAFM und PM/SRO bezeichnen die Spin-Flop, die verkantete antiferromagnetische und die paramagnetische, kurzreichweitig geordnete Phase.  $T_S$ ,  $T_N$  und  $B_{C1}$  kennzeichnen die zu den Phasengrenzen gehörigen Temperaturen und Magnetfelder.

gestellt ist. Die eingezeichneten Phasengrenzen und Färbungen dienen der Orientierung. Das Phasendiagramm weist vier Bereiche auf. Bei hohen Temperaturen existiert eine paramagnetische Phase mit kurzreichweitiger Ordnung, markiert als PM/SRO.<sup>8</sup> Bei tiefen Temperaturen tritt langreichweitige antiferromagnetische Ordnung auf. Die antiferromagnetische Phase unterteilt sich in eine verkantete antiferromagnetische Phase cAFM bei kleinen Feldern und eine Spin-Flop Phase SF bei externen Magnetfeldern über ca. 8 T. In hohen Magnetfeldern fällt die Separierung des strukturellen Phasenüberganges bei  $T_S$  und des magnetischen Phasenüberganges bei  $T_N$  auf. Der Bereich zwischen den beiden Phasenübergängen könnte eine weitere bis jetzt unbekannte Phase darstellen. Die wahrscheinlichere Erklärung ist, dass die Ordnungstemperatur im Magnetfeld von der Feldrichtung abhängt. Dabei verschiebt sich die Néel-Temperatur für  $B||c$  zu höheren Temperaturen, da die verkanteten ferrimagnetischen Momente stabilisiert werden [17]. In der ab-Ebene liegen hingegen keine verkanteten Momente vor. Die Magnetisierung der antiferromagnetischen Phase ist somit kleiner als die der paramagnetischen Phase. In der Ebene  $B \perp c$  kommt es daher mit steigendem Magnetfeld zu einer Unterdrückung der langreichweitigen Ordnung. Da keine verkanteten Momente in der ab-Ebene vorliegen, überdeckt die Ordnung der vergleichsweise großen ferrimagnetischen Momente den Phasenübergang. Aus diesem Grund lässt sich der Phasenübergang bei  $T_S$  nicht in Magnetisierungs-Messungen beobachten. Es ergibt sich die interessante Konsequenz, dass für  $B \perp c$  keine ausgeprägte Anomalie der thermischen Ausdehnung bei  $T_N$  beobachtbar ist.

<sup>8</sup> Die Existenz der kurzreichweitigen Ordnung wurde aus Magnetfeldeffekten oberhalb der Ordnungstemperatur in thermischen Ausdehnungsmessungen geschlussfolgert [228].



**Abbildung 3.13.:** ESR Transmissionsspektren bei einer Frequenz  $f = 61,6 \text{ GHz}$  im Magnetfeldbereich der Resonanz (a)  $\omega_1$  und (b)  $\omega_2$ . (c) Temperaturverhalten der Fläche des Transmissionsspeaks  $\omega_2$  bis 30 K. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung eines Curie-Gesetzes an die Daten dar.

### 3.2.3. Elektronenspinresonanz

In Abbildung 3.13a und 3.13b sind Elektronenspinresonanz-Transmissionsspektren bei 61,6 GHz und Temperaturen von 2 K bis 30 K dargestellt. Bei einer Temperatur von 2 K zeigen sie zwei deutliche Resonanzen, eine Resonanz bei einem Magnetfeld von  $B = 0,19 \text{ T}$  und eine weitere im Bereich von 1,9 T bis 2,2 T. Die schwächere Resonanz bei kleinen Feldern wird im folgenden mit  $\omega_1$  und die Resonanz bei höheren Magnetfeldern mit  $\omega_2$  bezeichnet. Die Intensität der Resonanz  $\omega_1$  nimmt mit steigender Temperatur ab und ändert das Resonanzfeld um maximal 0,02 T. Die zugehörige Phasenmischung bleibt bei Temperaturen von 2 K bis 6 K nahezu konstant und ändert sich bei Temperaturen von 10 K bis 18 K stark. Die Resonanz  $\omega_2$  weist die Form eines Pulverspektrums auf. Die Anpassung eines entsprechenden Modells an die pulververbreiterte Resonanz  $\omega_2$  mit paramagnetischen Spins und einem anisotropen  $g$ -Faktor

$$g(\theta)^2 = g_{\perp}^2 \sin^2(\theta) + g_{\parallel}^2 \cos^2(\theta) \quad (3.9)$$

mit dem Winkel  $\theta$  zwischen Magnetfeld  $B$  und  $g_{\parallel}$  ergibt die Hauptwerte des  $g$ -Tensors,  $g_{\parallel} = 2,32(1)$  und  $g_{\perp} = 2,07(1)$ . Das Pulverspektrum und die erhaltenen  $g$ -Faktoren sind typisch für Jahn-Teller verzerrte  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe in einem oktaedrischen Ligandenfeld [70]. Weitere Hinweise auf den Ursprung der Resonanz gibt die integrierte Fläche der Resonanz, siehe Abbildung 3.13c. Die Fläche als Funktion der Temperatur zeigt ein Curie-artiges Verhalten. Es spiegelt nicht die in der Magnetisierung beobachtete antiferromagnetischen Ordnung in diesem Temperaturbereich wider. Dieses Verhalten, deutet zusammen mit den



$g$ -Faktoren auf paramagnetische Verunreinigungen als Ursprung der Resonanz  $\omega_2$  hin. Aus diesem Grund wird im weiteren nur auf Resonanz  $\omega_1$  Bezug genommen.

Messungen der Frequenzabhängigkeit der Resonanz  $\omega_1$  (siehe Abbildung 3.14a) zeigen nur eine geringe Verschiebung des Resonanzfeldes mit steigender Frequenz. Oberhalb von 100 GHz konnte die Resonanz infolge der Intensitätsabnahme zu hohen Frequenzen nicht weiter detektiert werden. Bis zu einer Frequenz von  $f = 600$  GHz konnten auch keine weiteren Resonanzzweige beobachtet werden. Das aus den Resonanzfeldern erstellte Magnetfeld-Frequenz-Phasendiagramm ist in Abbildung 3.14b dargestellt. Der Messpunkt bei 10 GHz entstammt X-Band Messungen aus [161]. Die Resonanzfrequenzen zeigen eine auf den ersten Blick ungewöhnliche Frequenzabhängigkeit. Eine lineare Approximation würde einen  $g$ -Faktor von  $g \approx 18$  ergeben. Diese Frequenzabhängigkeit kann weder mit paramagnetischen Übergängen noch mit antiferromagnetischen Resonanzen erklärt werden. Die Anregungen ferrimagnetischer Momente, die beispielsweise durch die Spin-Verkantung entstehen, stellen eine Erklärungsmöglichkeit dar. Ähnliche Resonanzzweige wurden in Messungen anderer Materialien mit Spin-Verkantungen gefunden [9, 114, 159]. Dies steht im Konsens mit dem Temperaturverhalten der Resonanz  $\omega_1$ , da  $\omega_1$  nur bei Temperaturen unterhalb der Ordnungstemperatur beobachtet wurde. Das Resonanzfeld weist in diesem Bereich eine geringe Temperaturabhängigkeit auf. Zur Analyse des Resonanzzweiges wird ein Hamiltonian benutzt, der dem verwendeten Hamiltonian aus [63] ähnelt,

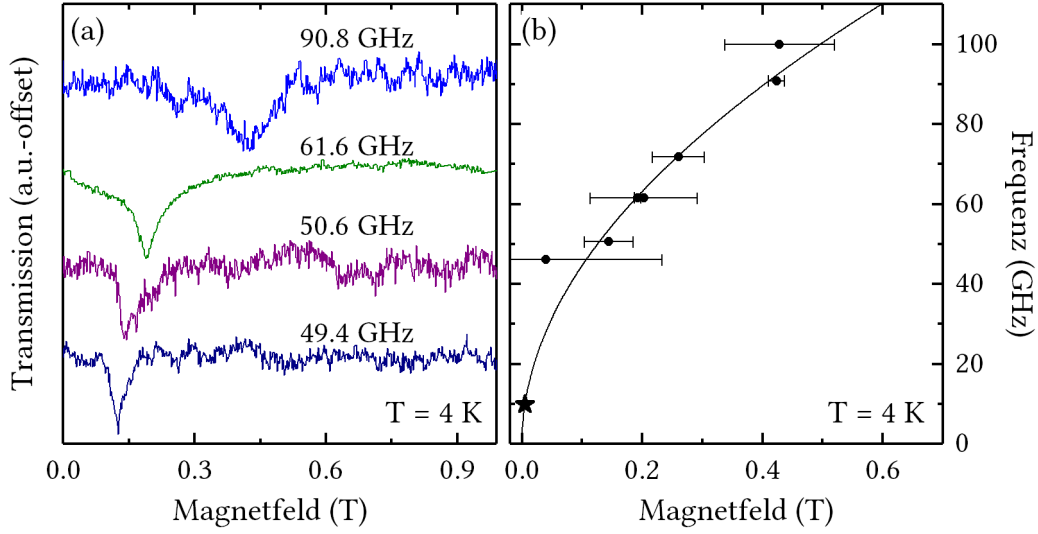
$$\mathcal{H} = \sum_{ij} J_{ij}(S_i \cdot S_j) + \sum_{ij} G_{ij}(S_i^a S_j^a) + \sum_{ij} D_{ij}(S_i \times S_j) + \sum_i g\mu_B S_i \cdot B \quad (3.10)$$

mit  $J_{ij}$  der isotropen und  $G_{ij}$  der anisotropen Austauschwechselwirkung,  $D_{ij}$  der asymmetrischen Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung und  $S$  bzw.  $S^a$  den jeweiligen Spin-Komponenten der Kupferionen  $i$  und  $j$ . Ein Einzelionen-Anisotropie-Term wird im Hamiltonian nicht angenommen, da es sich um ein Spin  $S = 1/2$  System handelt. Die Anisotropie der Austauschwechselwirkungen führt zu einer bevorzugten Ausrichtung der Spins in  $a$ -Richtung. Die Anisotropie der Austauschwechselwirkungen entsteht durch ein Zusammenspiel von Spin-Orbit Kopplungen und multiorbitalen Hybridisierungen [63, 71–73]. Zur Vereinfachung des Hamiltonians wird nur über benachbarte Kupferionen  $i$  und  $j = i + 1$  summiert. Für die Wechselwirkungen gilt dann  $J_{ij} = J$ ,  $G_{ij} = G$  und  $D_{ij} = (D, 0, 0)$ . Die Lösung des Hamiltonians ergibt drei Resonanzmoden im Zentrum der Brillouin-Zonen für einen Impulsübertrag von  $q = 0$  [9]. Für  $B||a$  ergibt sich die antiferromagnetische Resonanz-Mode [9],

$$\omega_a^2 = 32\tilde{J}\tilde{G}S^2 + \frac{(g_a\mu_B B)^2}{1 - \tilde{G}/2\tilde{J}} \quad (3.11)$$

mit  $g_a$  dem  $g$ -Faktor der  $a$ -Achse,  $\tilde{J} = \sqrt{J^2 + D^2}$  einer effektiven Wechselwirkung und  $\tilde{G} = \tilde{J} - J - 2G$  der effektiven planaren Anisotropie. In Richtung der  $c$ -Achse in der die ver-





**Abbildung 3.14.:** (a) Elektronenspinresonanz-Transmissionsspektren bei  $T = 4$  K und verschiedenen Frequenzen. (b) Magnetfeld-Frequenz-Phasendiagramm von  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , erstellt aus den Resonanzfeldern der Transmissionsspektren. Der Stern zeigt die X-Band Resonanz aus [161].

kanteten magnetischen Momente liegen, kommt es zu einer weiteren antiferromagnetischen Resonanzmode. Diese besitzt dieselbe Nullfeldaufspaltung wie die Mode in der ab-Ebene [9],

$$\omega_c^2 = 32\tilde{J}\tilde{G}S^2 + 4(2\tilde{J} + \tilde{G})M_{\text{FM}}B \quad (3.12)$$

mit  $M_{\text{FM}} = Sg_c\mu_B \sin \Theta$  dem ferrimagnetischen Moment. Der Winkel  $\Theta$  gibt dabei den Winkel zwischen benachbarten Spins in Abwesenheit eines externen Magnetfeldes an und  $g_c$  ist der  $g$ -Faktor in  $c$ -Richtung. Aus den Magnetisierungs-Daten wird das Moment  $M_{\text{FM}} = 0,082\mu_B$  bestimmt, siehe Abbildung 3.11a. Die ferrimagnetische Mode, die keine Nullfeldaufspaltung besitzt, ergibt sich als [9],

$$\omega_{1,\text{FM}}^2 = (g_c\mu_B B)^2 + 4(2\tilde{J} + \tilde{G})M_{\text{FM}}B \quad (3.13)$$

Eine Anpassung von Gleichung 3.13 an den Resonanzweig aus Abbildung 3.14 ergibt die effektive Austauschwechselwirkung  $\tilde{J} = 8(3)$  meV und die effektive Anisotropie  $\tilde{D} = 1,6(1)$  meV. Bei der Anpassung gilt die Nebenbedingung  $\omega_c(B = 0 \text{ T}) = \sqrt{32\tilde{J}\tilde{G}S^2} = 10$  meV. Die Nullfeldaufspaltung  $\omega_c(B = 0 \text{ T}) = 10$  meV stammt aus inelastischen Neutronenstreuungs-Experimenten an einer Pulverprobe [11]. Der Wert für die effektive antiferromagnetische Austauschwechselwirkung ist konsistent mit der ermittelten dominanten Austauschwechselwirkung aus der inelastischen Neutronenstreuung [11]. Die Bestimmung des  $g$ -Faktors in der  $c$ -Achse ist nicht ohne Weiteres möglich, da die asymmetrischen Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkungen die Steigung des entsprechenden Resonanzweiges dominieren. Für die Anpassung des Modells wird ein  $g$ -Faktor von  $g_c \approx 2$  angenommen.

Aus der Temperaturunabhängigkeit der Resonanzmode (siehe Abbildung 3.13) kann man schlussfolgern, dass die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkungen bis zu einer Temperatur von  $T = 24$  K nahezu konstant sind [215].

#### 3.2.4. Zusammenfassung und Diskussion

Die starke magnetoelastische Kopplung erlaubt es, aus Magnetisierungs-, thermischen Ausdehnungs- und Magnetostruktions-Messungen das Temperatur-Magnetfeld Phasendiagramm zu konstruieren. Die Phasengrenzen bei kleinen Temperaturen ( $T < 4$  K) stimmen gut mit publizierten Phasengrenzen [61] überein. Mit steigender Temperatur verhalten sich die Phasengrenzen in [61] jedoch grundlegend anders als die hier beobachteten Phasengrenzen. Der Ursprung dieser Diskrepanz liegt wahrscheinlich an leicht unterschiedlichen Bindungswinkeln der V–O–V in den Einkristallen im Vergleich zu der Pulverprobe [13]. [61] beobachtet eine starke Temperaturabhängigkeit von  $B_{C1}$  der Spin-Flop Grenze. Die hier untersuchte Probe weist hingegen ein nahezu temperaturunabhängiges Verhalten von  $B_{C1}$  auf. Es wurde weiterhin in [61] in c-Richtung eine Abnahme der Néel-Temperatur mit steigendem Magnetfeld beobachtet. Die Messungen wurden von [61] jedoch nur bis zu einem Magnetfeld von  $B = 7$  T vorgenommen. Die Abnahme der Néel-Temperatur aus [61] ist im Vergleich zu dem in dieser Arbeit gemessenen Verhalten der Néel-Temperatur im Magnetfeld unerwartet. Die ferrimagnetische cAFM Phase müsste in externen Magnetfeldern stabilisiert werden, da sie eine höhere Magnetisierung als die kurzreichweitig geordnete Phase aufweist.

Die in Elektronenspinresonanz-Experimenten gemessenen Resonanzen wurden Anregungen zugeordnet, die durch die Verkantung der Spins in c-Richtung zustande kommen. Dies war trotz der großen antiferromagnetischen Anregungslücke möglich, die durch inelastische Neutronenstreuung bestimmt wurde. Der Vergleich der hier ermittelten Austauschwechselwirkungen  $J = 8(3)$  meV mit der dominanten Wechselwirkungen  $J_3 = 9$  meV, bestimmt aus inelastischer Neutronenstreuung einer Pulverprobe [11], zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen  $J_1 = 4,67$  meV und  $J_2 = -0,8$  meV bzw. die Summe der Austauschwechselwirkungen  $\tilde{J} = 12,9$  meV zeigen hingegen keine gute Übereinstimmung. In der Studie [11] wurden nur isotrope Wechselwirkungen zur Beschreibung der Dispersionsrelationen verwendet. Das erklärt diese Überschätzung zu dem hier ermittelten Wert. Ein Vergleich zu den Ergebnissen einer Einkristallstudie [63], die Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkungen und anisotrope Austauschwechselwirkungen berücksichtigt, ergibt eine gute Übereinstimmung der effektiven Austauschwechselwirkung  $\tilde{J} \approx \sqrt{(J_1 + J_2 + J_3 + G)^2 + D^2} = 11,2$  meV. Die effektive Anisotropie  $\tilde{G} \approx \tilde{J} - J_1 - J_2 - J_3 - G = 0,35$  meV aus [61] ist hingegen deutlich kleiner, als die in dieser Arbeit ermittelte effektive Anisotropie  $\tilde{G} = 1,6(1)$  meV.

Der mittels Neutronenstreuung untersuchte Einkristall [63] sowie der Einkristall der Magnetisierungsstudie [61] weisen leicht andere Bindungswinkel auf. Dies kann sich stark auf die

Austauschwechselwirkungen und Anisotropien auswirken. Deshalb können qualitative Vergleiche nur bedingt gezogen werden. Dies zeigt aber, dass kleine Störungen wie ein anderer Bindungswinkel das eigentliche physikalische System enorm beeinflussen können. Magnetisierungs-Messungen sowie Neutronenstreuung unter Anwendung von externem hydrostatischen Druck bzw. mechanischer Spannung ist demzufolge für  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  interessant. Eine solche Studie würde qualitative Vergleiche zwischen der Pulver- und der Einkristall Probe ermöglichen.



### 3.3. Phasendiagramme und Spinwellen in $M_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ mit $M = \text{Li}$ und $\text{Na}$

A. Kitaev [103] führte 2006 theoretische Studien zu Spinsystemen, realisiert auf hexagonalen Gittern, durch. Damit regte er die experimentelle Festkörperphysik dazu an, nach Systemen, die einem Kitaev-Honigwaben-Modell entsprechen, zu suchen. So sind zum Beispiel Quantumspinflüssigkeits-Phasen bei hinreichend kleinen Temperaturen als Funktion der Austauschwechselwirkungen vorhergesagt. Durch die theoretischen Studien angeregt, wurden eine Vielzahl von kristallinen Substanzen mit einem hexagonalen Gitter untersucht. Es lassen sich jedoch bis jetzt nur drei der gefundenen Materialien wahrscheinlich in einem Kitaev-Modell beschreiben und bilden eine Quantumspinflüssigkeits-Phasen aus. Dazu gehören  $\text{A}_2\text{IrO}_3$  ( $\text{A}=\text{Na}, \text{Li}$ ) [168, 191] und  $\alpha\text{-RuCl}_3$  [10, 167]. Unabhängig davon sind auch andere Spin-Systeme, realisiert auf hexagonalen Gittern, interessant. Diese weisen eine Vielzahl an möglichen Grundzuständen auf, die durch nächste und übernächste Nachbarwechselwirkungen bestimmt werden [54]. Beispiele für solche Spinordnungen des Grundzustandes sind Néel-, Zick-Zack-, Streifen- und verschiedene Spiral-Ordnungen [20, 55, 107, 122, 239]. Neben den Austauschwechselwirkungen kann die magnetokristalline Anisotropie eine entscheidende Rolle für die Ausbildung des Grundzustandes spielen [153].

Beispiele für Materialien mit einem geschichteten hexagonalen Gitter sind  $M_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  mit  $M = \text{Li}$  und  $\text{Na}$ . Pulsfeld-Magnetisierungs-Messungen zeigen, dass beide Systeme ähnliche magnetische Phasendiagramme besitzen [240]. Im Folgenden werden Magnetisierungs-Messungen in statischen bzw. quasistatischen Magnetfeldern diskutiert, die das publizierte Phasendiagramm ergänzen und korrigieren. Um weitere Einblicke in die Natur der einzelnen Phasen zu erhalten, werden die Magnetisierungs-Daten den Ergebnissen der Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz-Messungen gegenübergestellt. Der größte Teil der hier gezeigten Resultate und Diskussionen ist in den Publikationen [230, 231] veröffentlicht. Die hier untersuchten polykristallinen Proben von  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  und  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  wurden mittels konventioneller Festkörpersynthese von V. B. Nalbandyan synthetisiert [160, 238].

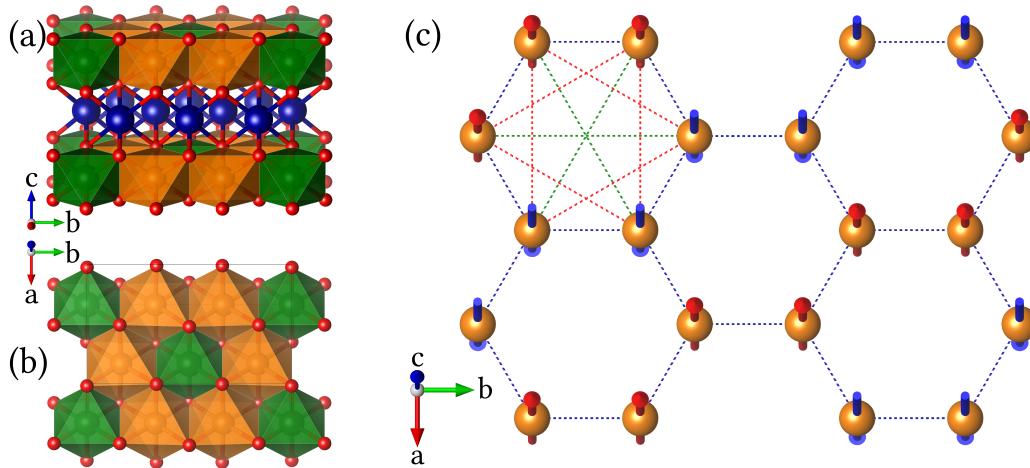
#### 3.3.1. Kristallstruktur und Neutronenstreuung

Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ist in Abbildung 3.15a in kristallografischer  $a$ -Richtung und in Abbildung 3.15b in  $c$ -Richtung dargestellt. Das Kristallgitter besteht aus zwei unterschiedlichen Schichten. In der ersten Schicht, der magnetischen Schicht, ordnen die  $\text{NiO}_6$ -Oktaeder in einem hexagonalen Gitter. In der Mitte eines jeden Hexagons liegen  $\text{SbO}_6$ -Oktaeder, die ihre Facetten mit den  $\text{NiO}_6$ -Oktaedern teilen. Die zweite Schicht, die aus Li-Ionen auf einem Dreieckgitter besteht, trennt die nickelhaltigen, magnetischen Schichten voneinander. Die magnetischen Schichten sind entlang der  $c$ -Achse deckungsgleich ausgerichtet [238]. Die generelle Kristallstruktur von  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  stimmt mit der des  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  überein [160, 183]. Die Gitterkonstanten für  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  in der  $ab$ -Ebene

ändern sich im Vergleich zu  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  kaum. Ein anderes Verhalten beobachtet man entlang der  $c$ -Achse. Es kommt zu einer deutlichen Vergrößerung der Gitterkonstanten in  $c$ -Richtung (siehe Tabelle 3.1), da die Lithium-Ionen durch größere Natrium-Ionen ersetzt werden.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta(^{\circ})$
$\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	5,32	9,19	5,67	108,3
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	5,18	8,97	5,16	109,7

**Tabelle 3.1.:** Gitterkonstanten von  $\text{M}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  mit  $\text{M} = \text{Li}$  und  $\text{Na}$ . Nach [160, 238]

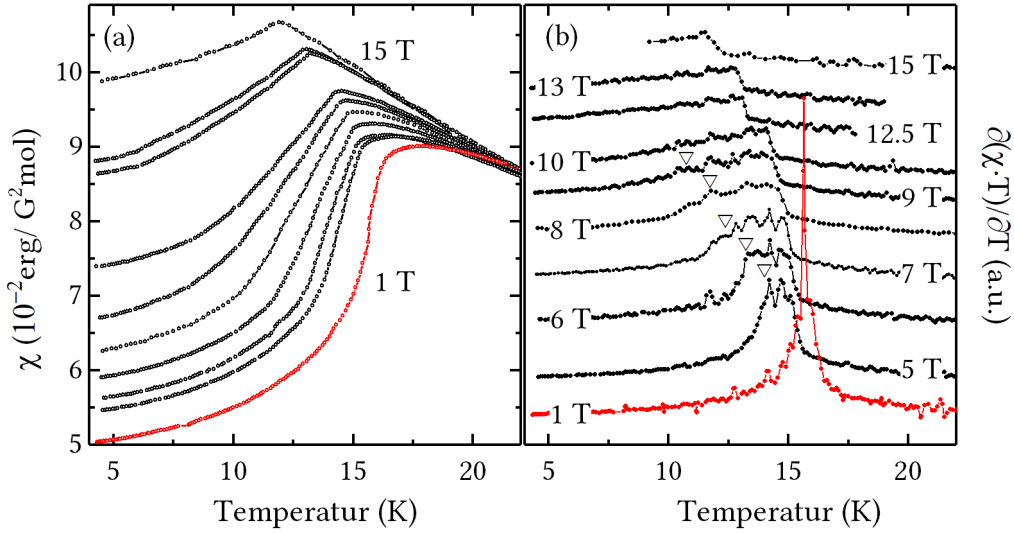


**Abbildung 3.15.:** (a) Die kristallografische Einheitszelle von  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  perspektivisch entlang der  $a$ - und (b)  $c$ -Richtung, die Strukturdaten stammen aus [238]. Blaue Kugeln stellen Lithium, grüne Antimon, rote Sauerstoff und orange Nickel dar. (c) Hexagonales Gitter der Nickel-Spins. Rote (*Spin up*) und blaue (*Spin down*) Pfeile deuten die Zick-Zack-Spinordnung des Grundzustandes von  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  an, der durch Neutronenstreuung bestimmt wurde [115]. Gepunktete Linien stellen die Austauschwechselwirkungen in einem konventionellen  $J_1$ - $J_2$ - $J_3$  Modell dar [54].

Für den Magnetismus in beiden Materialien sind die Nickel-Ionen verantwortlich. Die zweifach positive Ladung der Nickel-Ionen in diesen Verbindungen ergibt eine Elektronenkonfiguration des Nickels von  $[\text{Ar}]3d^8$  und einen Spin von  $S = 1$ . Die Spinkonfiguration des Grundzustandes von  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  wurde mithilfe von Neutronenstreuung bestimmt. Die Spins ordnen antiferromagnetisch in einer Zick-Zack-Anordnung unterhalb von  $T_N = 14,2(5) \text{ K}$  (siehe rote und blaue Pfeile in Abbildung 3.15c) [115]. Mögliche Austauschwechselwirkungen zwischen den Nickel-Ionen in einem  $J_1$ - $J_2$ - $J_3$  Modell für hexagonale Gitter [54] sind in Abbildung 3.15c angedeutet. Die Stärken der Wechselwirkungen wurde mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet [240]. Die Ergebnisse überraschen, da trotz hoher Symmetrie des Kristallgitters das  $J_1$ - $J_2$ - $J_3$  Modell nicht anwendbar ist. Aus der Dichtefunktionaltheorie resultieren eine antiferromagnetische Wechselwirkung  $\tilde{J}_1 = 18 \text{ K}$  zwischen den Zick-Zack-Ketten, eine starke ferromagnetische Wechselwirkung  $\tilde{J}_2 = -25 \text{ K}$  entlang der

Ketten, eine kleine antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Ebenen  $\tilde{J}_5 = 2 \text{ K}$  und eine vernachlässigbare Wechselwirkung  $J_2$  zwischen übernächsten Nachbarn [240]. Die Ergebnisse für  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  sind sehr ähnlich, mit  $\tilde{J}_1 = 15 \text{ K}$ ,  $\tilde{J}_2 = -22 \text{ K}$ ,  $J_2 = 0 \text{ K}$ ,  $\tilde{J}_5 = 1 \text{ K}$  [240].

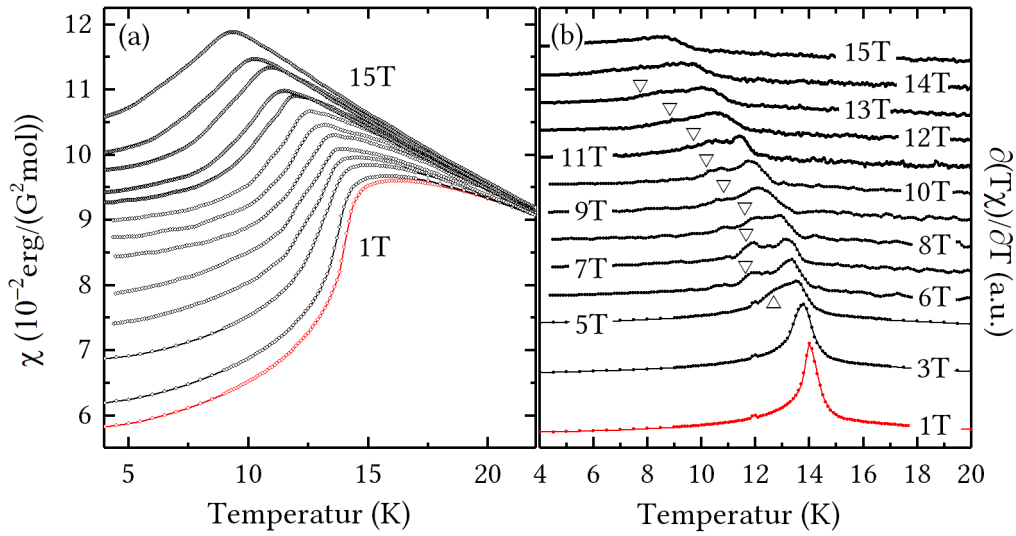
### 3.3.2. Magnetisierung als Funktion der Temperatur



**Abbildung 3.16.:** (a) Statische magnetische Suszeptibilität  $\chi = M/B$  von  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  als Funktion der Temperatur, bei externen Magnetfeldern von 1 T bis 15 T. (b) Zugehörige Ableitung des Produktes der statischen Suszeptibilität und der Temperatur nach der Temperatur  $\partial(\chi T)/\partial T$ . Nach [229]

In Abbildung 3.16a ist die magnetische Suszeptibilität als Funktion der Temperatur von  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  bei externen Magnetfeldern von 1 T bis 15 T dargestellt. Die Messung bei einem Magnetfeld von  $B = 1 \text{ T}$  zeigt einen Anstieg der Suszeptibilität mit fallender Temperatur bis zu  $T \approx 18 \text{ K}$ . Dort wird ein breites Maximum erreicht. Betrachtet man die Ableitung  $\partial(\chi T)/\partial T$ , siehe Abbildung 3.16b, kann bei einem Magnetfeld von  $B = 1 \text{ T}$  ein lambda-artiger Peak bei  $T_N = 15,6(5) \text{ K}$  beobachtet werden. Dieser Peak zeigt den Phasenübergang von der paramagnetischen Hochtemperaturphase zur langreichweitig antiferromagnetisch geordneten Phase. Der Wert stimmt gut mit publizierten Werten der Néel-Temperatur überein [183, 240]. Mit steigendem Magnetfeld verschiebt sich  $T_N$  zu tieferen Temperaturen. Die Anomalie in  $\partial(\chi T)/\partial T$  verbreitert sich deutlich und wird kleiner. Ab einem Magnetfeld von  $B = 12,5 \text{ T}$  verbreitert sich die Anomalie so stark, dass die Flanke bei tiefen Temperaturen nicht mehr beobachtet wird. Die Flanke bei höheren Temperaturen weist einen stufenartigen Charakter auf. Diese starke Verbreiterung kann nicht von einem einzelnen Phasenübergang stammen. Vergleiche mit der Magnetisierung als Funktion des Magnetfeldes bestätigen diese Vermutung. Die Magnetisierungs-Messungen  $M(B)$  zeigen Anzeichen eines weiteren Phasenübergangs (ausführlich diskutiert im folgenden Unterkapitel).

pitel). Aus dem Vergleich der Magnetisierung  $M(B)$  mit der Suszeptibilität lässt sich die Kante bei hohen Temperaturen der Ordnungstemperatur im Magnetfeld  $T_N(B)$  zuordnen. Die Flanke bei tiefen Temperaturen wird einem zweiten Phasenübergang C1 zugeordnet. In den Messdaten markiert jeweils ein Dreieck die Ordnungstemperatur  $T_{C1}(B)$ . Die so festgesetzte Temperatur  $T_{C1}(B)$  ergibt im Folgenden ein konsistentes Phasendiagramm (siehe Abbildung 3.20). Den Phasenübergang  $T_{C1}(B)$  beobachtete man ebenfalls in Messungen der thermischen Ausdehnung [229].

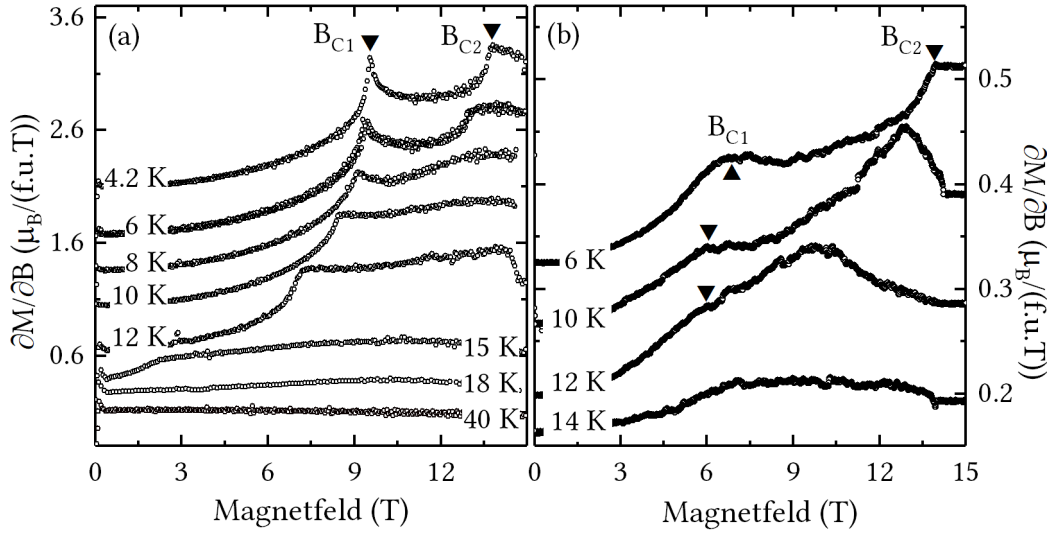


**Abbildung 3.17.:** (a) Suszeptibilität  $\chi = M/B$  von  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  als Funktion der Temperatur, bei externen Magnetfeldern von 1 T bis 15 T (b) Zugehörige Ableitung des Produktes der Suszeptibilität und der Temperatur nach der Temperatur  $\partial(\chi T)/\partial T$ .

Bei einem Vergleich der Suszeptibilität als Funktion der Temperatur von  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  mit der von  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  fällt ein sehr ähnliches Verhalten auf, siehe Abbildung 3.17a. Bei kleinen Magnetfeldern wird für  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ebenfalls ein breites Maximum mit einem anschließenden rapiden Fallen der Suszeptibilität beobachtet. Mit steigendem Magnetfeld verschiebt sich das Maximum der Suszeptibilität zu tieferen Temperaturen. Der Knick, der dem rapiden Fallen der Suszeptibilität folgt, kann in  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  allerdings bis zu  $B = 15 \text{ T}$  verfolgt werden. Die Ableitung  $\partial(\chi T)/\partial T$ , siehe Abbildung 3.16b, zeigt bei kleinen Feldern eine Anomalie bei  $T_N = 14 \text{ K}$ . Diese Anomalie kennzeichnet die Néel-Temperatur, ab der langreichweitige antiferromagnetische Ordnung auftritt. Mit steigendem Magnetfeld verbreitert sich die Anomalie stetig und bildet eine Schulter bzw. einen zweiten Peak bei tiefen Temperaturen aus. Mit der weiteren Zunahme des externen Magnetfeldes kommt es wie in  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  zu einem Knick bei tiefen- und einer Stufe bei höheren Temperaturen. Diese beiden Anomalien deuten wieder auf zwei Phasenübergänge hin. Dabei stellt die Stufe  $T_N(B)$  und der Knick  $T_{C1}(B)$ , der mit Dreiecken markiert ist, dar.



## 3.3.3. Magnetisierung als Funktion des externen Magnetfeldes

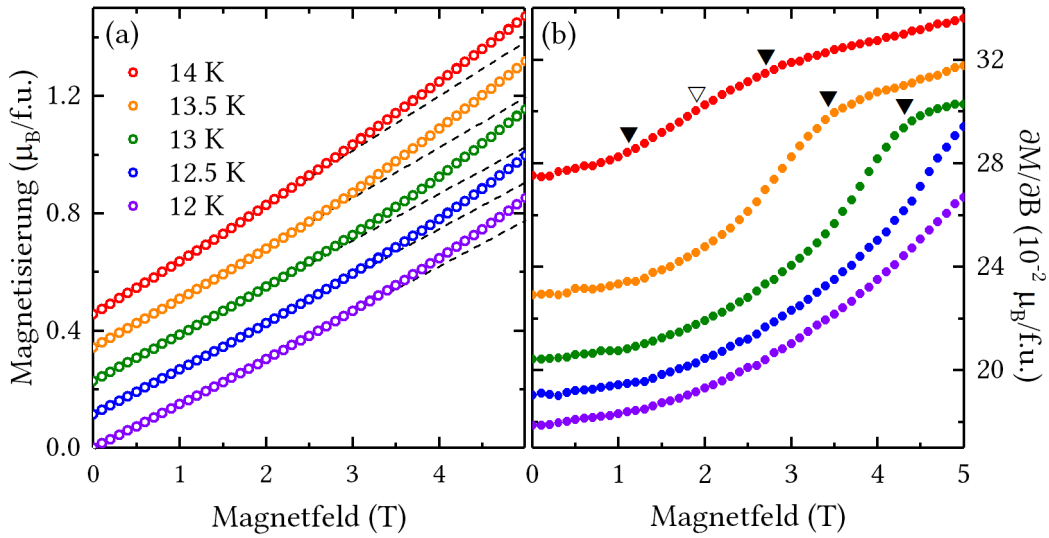


**Abbildung 3.18.:** Suszeptibilität  $\partial M / \partial B$  von (a)  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  [229] (b)  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  als Funktion des externen Magnetfeldes bei verschiedenen Temperaturen.

Weitere Informationen über das Verhalten der magnetischen Suszeptibilität in externen Magnetfeldern ergeben sich aus der Magnetisierung  $M$  von  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  in Abhängigkeit des Magnetfeldes. Die Suszeptibilität  $\chi = \partial M / \partial B$  ist in Abbildung 3.18a dargestellt. Diese zeigt bei einer Temperatur von  $T = 4,2 \text{ K}$  zwei deutliche Anomalien, markiert mit Dreiecken. Die erste Anomalie ist ein Peak mit seinem Maximum bei  $B_{C1} = 9,5 \text{ T}$ . Die zweite stufenartige Anomalie tritt bei einem Magnetfeld von  $B_{C2} = 13,8 \text{ T}$  auf. Mit steigender Temperatur verschieben sich beide Anomalien zu kleineren Magnetfeldern und werden unterdrückt. Bei einer Temperatur von  $T = 10 \text{ K}$  verändert sich der Charakter der ersten Anomalie und sie zeigt ein stufenartiges Verhalten. Die zweite Anomalie wird ab dieser Temperatur nicht mehr beobachtet. Bei  $T = 12 \text{ K}$  zeigt sich eine weitere Anomalie bei  $B = 14,5 \text{ T}$ , bei der die Suszeptibilität rapide abnimmt. Bei  $T = 18 \text{ K}$ , deutlich über der Néel-Temperatur, sind keine Auffälligkeiten in der Suszeptibilität mehr zu sehen. Die genannten Anomalien werden jeweils als Phasenübergang zwischen verschiedenen antiferromagnetischen bzw. von einer antiferromagnetischen zu einer paramagnetischen Phase interpretiert.

Magnetisierungs-Messungen in Abhängigkeit des Magnetfeldes für  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  zeigen genau wie die Magnetisierungs-Messungen als Funktion der Temperatur ein ähnliches Verhalten wie die des  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Die Ableitung der Magnetisierung von  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  nach dem Magnetfeld  $\partial M / \partial B$  ist in Abbildung 3.18b dargestellt. Die Anomalien sind deutlich schwächer ausgeprägt als in  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Dennoch lassen sich in den Messdaten bei  $T = 6 \text{ K}$  zwei deutliche Auffälligkeiten erkennen, ein breiter Peak bei  $B_{C1} = 7 \text{ T}$  und eine stufenartige Anomalie bei  $B_{C2} = 13,9 \text{ T}$ . Dreiecke markieren diese beiden Anomalien. Die stufenartige Anomalie ähnelt dem zweiten Phasenübergang (C2) in  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  bei tiefen Tempera-

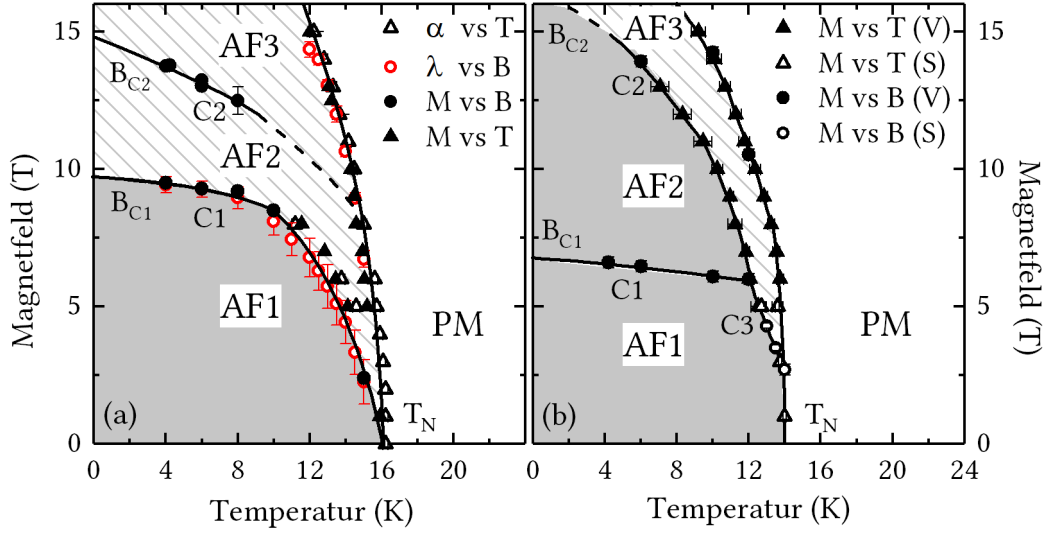
turen. Der breite Peak bei kleinen Feldern ist hingegen, deutlich flacher und dehnt sich über einen größeren Magnetfeldbereich als in  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  aus. Bei einer Temperatur von  $T = 10\text{ K}$  verschiebt sich dieser breite Peak zu kleineren Magnetfeldern. Die stufenartige Anomalie kann bei dieser Temperatur nicht mehr beobachtet werden. Es tritt aber eine neue, ebenfalls stufenartige Anomalie bei  $B = 14,2\text{ T}$  auf. Bei höheren Temperaturen verschieben sich beide Anomalien zu kleineren Feldern, bis sie oberhalb der Néel-Temperatur nicht mehr beobachtbar sind. Alle drei Anomalien werden, wie im Fall des  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ , als Phasenübergänge interpretiert.



**Abbildung 3.19.:** (a) Magnetisierung  $M$  von  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  aus SQUID-Messungen und (b) deren Ableitung  $\partial M / \partial B$  als Funktion des Magnetfeldes bei Temperaturen von 12 K bis 14 K. Dreiecke markieren mögliche Phasenübergänge.

Um die Phasengrenzen im Bereich der Néel-Temperatur exakt bestimmen zu können, wurden zu den bereits gezeigten VSM-Messungen zusätzlich SQUID-Magnetisierungs-Messungen des  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  in Abhängigkeit des Magnetfeldes durchgeführt, siehe Abbildung 3.19a. Die Magnetisierungen zeigen eine Linkskrümmung mit steigendem Magnetfeld. Informationen über den Phasenübergang liefert die Ableitung der Magnetisierung  $\partial M / \partial B$ , dargestellt in Abbildung 3.19b. Bei Temperaturen von 12 K bis 12,5 K steigt die Ableitung stetig an. Es kann das Einsetzen des Phasenüberganges nur erahnt, aber nicht beobachtet werden. Bei 13 K und 13,5 K weist die Ableitung einen deutlichen Knick, markiert mit Dreiecken, und einen nachfolgenden linearen Verlauf auf. Die Ableitung der Magnetisierung, gemessen bei 14 K, weist einen Knick bei  $B = 1,1(2)\text{ T}$  und eine weitere Steigungsänderung bei  $B = 2,8(2)\text{ T}$  auf, markiert mit ausgefüllten Dreiecken. Es kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob beide Anomalien einen Phasenübergang darstellen oder der Wendepunkt (offenes Dreieck) ein Phasenübergang ist. Im Weiteren werden alle drei Möglichkeiten diskutiert.

## 3.3.4. Magnetische Phasendiagramme



**Abbildung 3.20.:** Magnetisches Phasendiagramme von (a)  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  und (b)  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ , konstruiert aus Magnetisierungs- (M), thermischen Ausdehnungs- ( $\alpha$ ) und Magnetostruktions-Messungen ( $\lambda$ ). V und S zeigen Daten aus VSM- SQUID-Messungen an.

Zur Zusammenfassung und zum Vergleich der Magnetisierungs- mit thermischen Ausdehnungs-, Magnetostruktions- und spezifischen Wärmekapazitäts-Daten<sup>9</sup> wurden die magnetischen Phasendiagramme von  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  und  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  konstruiert, siehe Abbildung 3.20. Die in die Phasendiagramme eingezeichneten Phasengrenzen, dienen der optischen Führung und entspringen keinen Rechnungen. Es können jeweils drei antiferromagnetische Phasen AF1, AF2 und AF3 und bei höheren Temperaturen eine paramagnetische bzw. kurzreichweitig geordnete Phase beobachtet werden.

In  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  treffen an der Néel-Temperatur  $T_N(0 \text{ T})$  die antiferromagnetischen Phasen AF1 und AF2 sowie die nicht langreichweitig geordnete Phase aufeinander und bilden einen Tripelpunkt. Mit steigendem Magnetfeld wird die Phase AF1 unterdrückt und geht mit dem Phasenübergang C1 in die Phase AF2 über. Die antiferromagnetische Phase AF2 wird ebenfalls im Magnetfeld unterdrückt, jedoch nicht so stark wie die Phase AF1, das heißt  $|dT_{C1}(B)/dB| > |dT_N(B)/dB|$ . Oberhalb von  $B_{C1} = 9,5 \text{ T}$  kann die Phase AF1 nicht mehr beobachtet werden. Mit steigendem Magnetfeld kommt es an der Phasengrenze C2 zu einem Übergang von AF2 zu AF3. Bei höheren Temperaturen von 8 K bis 14 K ist der Verlauf des Überganges C2 nicht eindeutig beobachtbar. Ein möglicher Verlauf wurde als gestrichelte Linie in das Phasendiagramm eingezeichnet.

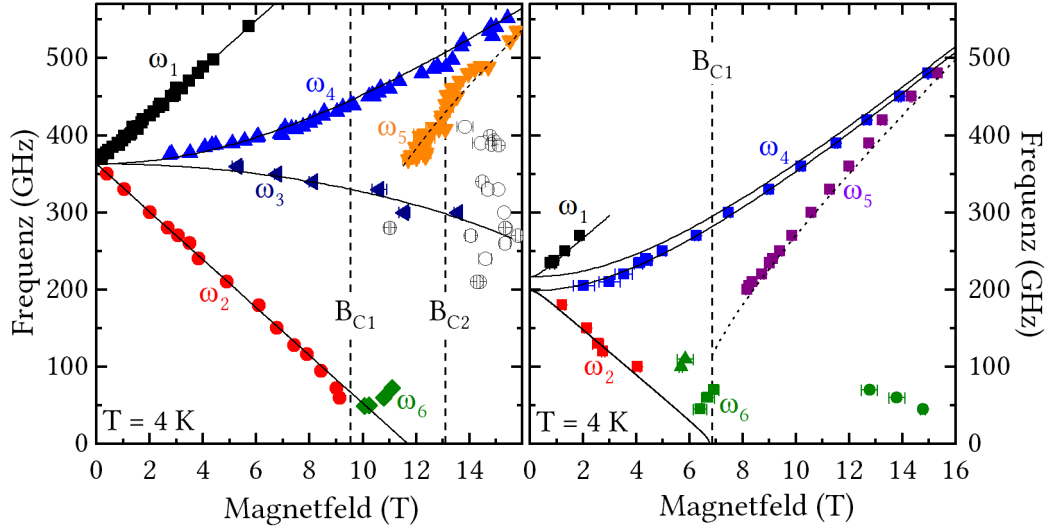
<sup>9</sup> Die Daten der thermischen Ausdehnung, Magnetostruktion und spezifische Wärmekapazität sind hier nicht gezeigt, da sie durch W. Hergott [75], M. Gertig [58] und Dr. M. Abdel-Hafiez [1] experimentell bestimmt wurden. Die klaren Anomalien, insbesondere in der thermischen Ausdehnung und der Magnetostruktion sowie die an der Phasengrenze beobachtete Änderung des Vorzeichens in  $dL/dB$  bestätigen die Analyse der Magnetisierungs-Daten als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes.

Die Phasengrenzen des Phasendiagramms von  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  weisen bei kleinen Feldern im Gegensatz zu denen des  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  kein eindeutiges Verhalten auf. Abbildung 3.20b zeigt die plausibelste Variante der Phasengrenzen. Die SQUID Magnetisierungs-Messungen (siehe Abbildung 3.19) deuten darauf hin, dass die Phasen AF1, AF3 sowie die kurzreichweitig geordnete Phase bei einem Magnetfeld von  $B = 2,7(2)$  T einen Tripelpunkt ausbilden. Der mögliche Phasenübergang C3 bei  $B = 2,8$  T in der SQUID-Messung bei  $T = 14$  K lässt die Frage nach der Ursache des zweiten Knicks offen. Es wäre auch möglich, dass der erste Knick ein Phasenübergang von der Phase AF1 nach AF3 darstellt und der zweite Knick von AF3 zur paramagnetischen Phase. In dem Szenario, bei dem man den Wendepunkt als Phasenübergang annimmt, würde man diesen als Übergang von der AF1 Phase in die paramagnetische Phase interpretieren. Aus diesem Grund werden die Messungen der 14 K Messung nicht mit in das Phasendiagramm aufgenommen. Mit steigendem Magnetfeld  $B > 2,7$  T wird AF3 gegenüber AF1 stabilisiert. Im Magnetfeld-Bereich von 6 T bis 7 T kommt es zu einem nur leicht temperaturabhängigen Übergang C1 der Phase AF1 zu AF2. Bei höheren Temperaturen endet dieser Phasenübergang in einem zweiten Tripelpunkt, bei dem die antiferromagnetischen Phasen AF1, AF2 und AF3 koexistieren. Mit steigendem Magnetfeld werden sowohl die Phasen AF2 und AF3 weiter unterdrückt. Dabei weist die Phasengrenze C2 zwischen AF2 und AF3 eine stärkere Temperaturabhängigkeit als der Übergang der Phase AF3 zur paramagnetischen Phase auf.

Die publizierten Phasendiagramme aus [240] von  $M_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ( $M = \text{Li, Na}$ ) zeigen wie die Phasendiagramme in dieser Arbeit drei antiferromagnetische Phasen. Die publizierten Phasengrenzen zeigen ein nahezu temperaturunabhängiges Verhalten der Phasengrenzen C1 und C2, im Gegensatz zu den Phasengrenzen in Abbildung 3.20. Dieses Verhalten gibt die hier beobachteten Phasengrenzen nur bei tiefen Temperaturen  $T < 8$  K bzw. die Phasengrenze C1 des  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  komplett wieder. [240] bestimmte die Phasengrenzen C1 und C2 nur durch jeweils vier Messungen. Die große Diskrepanz ist deshalb nicht unerwartet. In [240] zeigt die spezifische Wärmekapazität, gemessen bis  $B = 9$  T, deutlich verbreiterte Anomalien. Diese Anomalien sind konsistent mit den hier gemessenen verbreiterten Anomalien der magnetischen Suszeptibilität. [240] interpretierte diese jedoch als ein einzigen Phasenübergang. Somit widersprechen die in der Literatur publizierten Ergebnisse den hier gezeigten Daten nicht. Das Phasendiagramm (Abbildung 3.20) ergibt somit das korrekte Gesamtbild. Die mikroskopische Spinordnung ist außer in Phase AF1 des  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  (siehe Abbildung 3.15) nicht eindeutig geklärt. Es ist jedoch aus Magnetostruktions-Messungen bekannt, dass  $dL/dB$  das Vorzeichen bei dem Phasenübergang  $B_{C1}$  wechselt [58, 75].

#### 3.3.5. Elektronenspinresonanz

Um mehr über die Phasen und deren Spinordnung zu erfahren, wurden Elektronenspinresonanz-Messungen durchgeführt. Den größten Teil der Messungen führte Dr. Jeana Park [157] durch. Aus diesem Grund wird nur auf die Messergebnisse an  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  eingegangen [115]



**Abbildung 3.21.:** Elektronenspinresonanz-Frequenz-Magnetfeld-Diagramm bei  $T = 4\text{ K}$ . Durchgezogene Linien sind Modellanpassungen eines Zwei-Untergittermodells, gepunktete Linien dienen der optischen Führung, gestrichelte horizontale Linien entsprechen Phasenübergängen ermittelt aus Magnetisierungs-Messungen für (a)  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  (nach [229]) und (b)  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  (nach [115]).

bzw. eine Reinterpretation der Messergebnisse an  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  vorgenommen.

Die Zusammenfassung der aus den Elektronenspinresonanz-Messungen ermittelten Resonanzfeldern bei  $T = 4\text{ K}$  ist in Abbildung 3.21 in Frequenz-Magnetfeld-Diagrammen dargestellt. Für  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  wurden fünf Resonanzzweige  $\omega_{1-5}$  und zusätzliche Resonanzen bei hohen Feldern gefunden. Die Resonanzen bei hohen Feldern lassen sich keinem Resonanzweig zuordnen. Die Resonanzzweige  $\omega_{1,2,3,4}$  weisen eine Nullfeldaufspaltung von  $\Delta = 360\text{ GHz}$  auf. Von diesem Punkt aus verlaufen die Resonanzzweige  $\omega_1$  und  $\omega_2$  linear steigend bzw. fallend, bis sie ab einem Magnetfeld von  $7\text{ T}$  bzw. bei der Phasengrenze  $B_{C1}$  nicht mehr beobachtet werden. Die Resonanzzweige  $\omega_3$  und  $\omega_4$  weisen einen gekrümmten stetigen Verlauf bis zum Maximalfeld von  $B = 16\text{ T}$  auf. Bei kleinen Frequenzen und ab der Phasengrenze  $B_{C1}$  wurde zusätzlich eine mit dem Magnetfeld steigende Resonanz  $\omega_6$  beobachtet. Diese kann ab einem Magnetfeld von  $B = 11,5(3)\text{ T}$  nicht mehr detektiert werden. Ab diesem Magnetfeld wird die Resonanzmode  $\omega_5$  bei Frequenzen von  $\Delta = 360\text{ GHz}$  beobachtet. Die Resonanz  $\omega_5$  verläuft leicht gekrümmt und verschiebt sich mit steigendem Magnetfeld ebenfalls zu höheren Frequenzen. Die Messergebnisse für  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  zeigen ein ähnliches Verhalten. Die linearen Resonanzzweige  $\omega_1$  und  $\omega_2$  besitzen eine leicht unterschiedliche Nullfeldaufspaltung von  $\Delta_1 = 198\text{ GHz}$  und  $\Delta_2 = 218\text{ GHz}$ . Dies deutet auf die Existenz einer transversalen Anisotropie hin. Wie in  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  wurden in  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ebenfalls die Resonanzmoden  $\omega_3$ ,  $\omega_5$  und  $\omega_6$  beobachtet. Die Resonanzmode  $\omega_5$  wird ab einem Feld von  $B = 8,2\text{ T}$  und Frequenzen von circa  $\Delta_1 = 198\text{ GHz}$  beobachtet. Der Resonanzweig  $\omega_6$  tritt nicht auf.

Die gemessenen Anregungen in der Phase AF1 lassen sich mit einem antiferromagnetischen Zwei-Untergitter-Resonanzmodell beschreiben. In einem solchen Modell ergeben sich die Resonanzmoden für ein externes Magnetfeld, das kleiner als das Spin-Flop Feld und parallel zur leichten Magnetisierungs-Achse ist, als [145]

$$\omega_{1,2} \approx \Delta_{1,2} \pm \gamma B \quad (3.14)$$

mit  $\Delta_{1,2}$  den Nullfeldaufspaltungen,  $\gamma$  dem gyromagnetischen Verhältnis und  $B$  dem externen Magnetfeld. Oberhalb des Spin-Flop Feldes können die Resonanzen mit [145]

$$\omega_{\text{SF}} = ((\gamma B)^2 - \Delta_2^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

beschrieben werden. Für die zweite leichte Magnetisierungs-Achse ergibt sich der Zusammenhang [145]

$$\omega_3 = \left( \Delta_1^2 - \frac{(\gamma B)^2}{2B_E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.16)$$

mit  $B_E$  der effektiven antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung. Eine weitere Mode in dieser Richtung ergibt sich aus [145]

$$\omega_4 = ((\gamma B)^2 + \Delta_1^2)^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

Resonanzmoden in Richtung der harten Magnetisierungs-Achse werden ebenfalls mit Gleichung 3.17 beschrieben. Dabei muss die Nullfeldaufspaltung der zweiten leichten Magnetisierungs-Achse  $\Delta_1$  gegen die der harten Achse  $\Delta_2$  ersetzt werden. Die Anpassung dieses Modells an die Daten von  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ergibt den isotropen  $g$ -Faktor  $g = 2,15(3)$  und eine Nullfeldaufspaltung  $\Delta = 360(2)$  GHz. Lässt man einen anisotropen  $g$ -Faktor in der Anpassung zu, erhält man  $g_{\parallel} = 2,22(1)$  und  $g_{\perp} = 1,98(2)$ . Die Anpassung des Modells an die Daten von  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ergibt  $\Delta_1 = 198(4)$  GHz,  $\Delta_2 = 218(4)$  GHz,  $g_{\parallel} = 2,1(2)$  und  $g_{\perp} = 2,09(2)$  [115]. Die Anpassung der Modelle der Resonanzmoden  $\omega_1$  und  $\omega_2$  wurde für beide Materialien nur in einem Magnetfeldbereich von 0 T bis  $B_{\text{C1}}$  durchgeführt, da die Theorie bei höheren Magnetfeldern die Daten nicht mehr beschreibt. Im Zwei-Untergittermodell ergibt sich für  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ein Spin-Flop Feld von  $B_{\text{SF}} = 11,7(5)$  T. Der Phasenübergang C1 wird hingegen schon bei  $B_{\text{C1}} = 9,5(1)$  T beobachtet. In  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  beschreibt das Modell den Feldbereich bis  $B_{\text{C1}}$  besser. Der im Modell vorhergesagte Phasenübergang bei  $B_{\text{SF}} = 6,8$  T stimmt gut mit dem beobachteten Phasenübergang bei  $B_{\text{C1}} = 7,0(4)$  T überein. Dennoch besitzt  $\omega_5$ , die der erwarteten Spin-Flop Mode  $\omega_{\text{SF}}$  entsprechen würde, einen unerwartet großen  $g$ -Faktor von  $g = 2,4(1)$ .

Zur weiteren Analyse werden aus den ermittelten Nullfeldaufspaltungen und den Sättigungs-Magnetisierungen aus der [240] die effektiven antiferromagnetischen Austauschwechselwirkun-



gen  $B_E$  und die magnetokristallinen Anisotropien  $B_A$  berechnet. Die Austauschwechselwirkungen ergeben sich in einem Zwei-Untergittermodell unter der Annahme  $B_A \ll B_E$  aus dem Sättigungs-Magnetfeld  $B_{\text{Sat}}$  mit  $B_E = 0.5B_{\text{Sat}}$ . Aus der Nullfeldaufspaltung  $\Delta = \gamma[B_A(B_A + 2B_E)]^{1/2}$  ergibt sich dann die magnetokristalline Anisotropie. Die publizierten Sättigungs-Felder sind  $B_{\text{Sat}} = 23(1) \text{ T}$  und  $B_{\text{Sat}} = 20(1) \text{ T}$  für  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  und  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  [240]. Man erhält somit  $B_A = 2,9(5) \text{ T}$  für  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  und  $B_{A1} = 1,1(5) \text{ T}$  und  $B_{A2} = 1,4(5) \text{ T}$  für  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Die Annahme  $B_A \ll B_E$  ist somit nur mäßig erfüllt. Es wird hier auf eine genauere Analyse verzichtet, da ein Zwei-Untergittermodell bei großen Magnetfeldern die Messergebnisse auch qualitativ nicht beschreibt.

### 3.3.6. Vergleich und Diskussion der Ergebnisse

Die Phasendiagramme von  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  und  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ , erstellt aus Magnetisierungs-, Ausdehnungs- sowie Magnetostruktions-Messungen, weisen auf die Existenz von je drei antiferromagnetischen Phasen AF1, AF2 und AF3 hin. Die Phasengrenzen zwischen diesen Phasen verhalten sich jedoch verschieden. So ergibt sich in dem Phasendiagramm von  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ein Tripelpunkt bei der Néel-Temperatur. In dem Phasendiagramm von  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ergeben sich zwei Tripelpunkte, die jeweils bei endlichen Temperaturen und Magnetfeldern liegen. Der Vergleich der Elektronenspinresonanz-Messungen zeigt, dass die Anregungen beider Materialien bis zum Magnetfeld  $B_{C1}$  in einem Zwei-Untergittermodell beschrieben werden können. Die Elektronenspinresonanz-Daten sind somit mit den Neutronenstreuungs-Resultaten [115] und den Dichtefunktionaltheorie-Ergebnissen [240], die eine Zick-Zack Spinordnung zeigen, verträglich. Andere Spin-Ordnungen, wie Néel- oder Streifen-Ordnung, können für  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die weitere Analyse der Elektronenspinresonanz-Daten deutet auf eine annähernd doppelt so große magnetokristalline Anisotropie  $B_A = 2,9(5) \text{ T}$  in  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  wie  $B_{A2} = 1,4(5) \text{ T}$  in  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  hin. Aus Pulsfeld-Messungen wurden die effektiven antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen  $B_E = 15,4(7) \text{ K}$  und  $B_E = 13,4(7) \text{ K}$  für  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  und  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  approximiert. Diese stimmen gut mit den Werten der Dichtefunktionaltheorie überein. Diese sagt für  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  die antiferromagnetischen Wechselwirkung  $\tilde{J}_1 = 15 \text{ K}$  und für  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$   $\tilde{J}_1 = 18 \text{ K}$  vorher [240].

Die Spin-Hamiltonians der beiden Materialien scheinen somit sehr ähnlich. Eine Ausnahme bildet die magnetokristalline Anisotropie. Dies beantwortet die Frage nach der Ursache der Diskrepanz zwischen den Phasendiagrammen jedoch nicht vollständig. Die verschiedene Natur der antiferromagnetischen Phasen AF2 liefert eine mögliche Erklärung. In  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  könnte es sich um eine Spin-Reorientierungs-Phase, die keine einfache Spin-Flop Phase darstellt, und in  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  um die eigentliche Spin-Flop Phase handeln. Für die Vermutung, dass es sich bei  $B_{C1}$  des  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  nicht um einen Spin-Flop handelt, gibt es signifikante Anzeichen. Erstens würde man von dem Verlauf der Resonanzmode  $\omega_2$  ein Spin-Flop Feld von  $B_{\text{SF}} = 11,7(5) \text{ T}$  erwarten, wie bei der Analyse der Elektronenspinresonanz-Daten

erwähnt. Den Phasenübergang C1 beobachtet man jedoch bei deutlich kleineren Feldern  $B_{C1} = 9,5(1)$  T. Zweitens ändert der Magnetostruktions-Koeffizient  $\lambda = dL/dB$  am Phasenübergang  $B_{C1}$  sein Vorzeichen [75, 229]. Die beiden Phasen besitzen somit verschiedene Druckabhängigkeiten der Magnetisierung. Die starke Temperaturabhängigkeit des Phasenübergangs C1 (siehe Abbildung 3.20a) spricht ebenfalls gegen ein Spin-Flop Szenario<sup>10</sup>. Sollte es sich dennoch um einen Spin-Flop Übergang handeln, müsste die Temperaturabhängigkeit von C1 auf Änderungen der Anisotropie bzw. der Austauschwechselwirkungen hindeuten. Aus oben genannten Gründen wird ein Spin-Flop Szenario ausgeschlossen. Der Tripelpunkt bei der Néel-Temperatur impliziert eine ähnliche Energie der Phasen AF1 und AF2. Dennoch ist die Phase AF2 bei tiefen Temperaturen nur in magnetischen Feldern stabilisiert, die dem Anisotropiefeld sehr nahe kommen. Die magnetische Anisotropie spielt somit eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung des Grundzustandes AF1 in  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Es lässt sich annehmen, dass sie bei Temperaturen unterhalb  $T_N$  die Phase AF1 gegenüber der Phase AF2 stabilisiert. Eine Spekulation über die Spinordnung der Phase AF2 ist nicht möglich. Mit den strukturellen Änderungen an der Phasengrenze C1 könnten Änderungen der Anisotropie und Austauschwechselwirkungen stattfinden.

Der Phasenübergang  $B_{C1}$  in  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  könnte hingegen einen konventionellen Spin-Flop darstellen. Das Zwei-Untergittermodell, das zur Analyse der Elektronenspinresonanz-Daten den Spin-Flop an der Stelle des Phasenüberganges  $B_{C1}$  vorhersagt, deutet auf einen Spin-Flop Übergang hin. Der Phasenübergang weist außerdem nur eine geringe Temperaturabhängigkeit auf, wie für einen einfachen Spin-Flop Übergang üblich. Die antiferromagnetische Phase AF2 könnte somit die geflopte Zick-Zack Phase AF1 darstellen. Die Erhöhung des effektiven  $g$ -Faktors an dem Phasenübergang C1 auf  $g = 2,4(1)$  deutet auf kleine strukturelle Änderungen hin, die die Spinordnung weitestgehend unverändert lassen. Im Folgenden wird das Kristallfeld der Nickelionen näher betrachtet, da daraus die magnetokristallinen Anisotropien resultieren. Diese sind für die Grundzustände bzw. die Phasendiagramme von  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  und  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  von entscheidender Bedeutung. Bei Raumtemperatur zeigen die  $\text{NiO}_6$ -Oktaeder nur kleine Verzerrungen. Man erwartet daher einen isotropen  $g$ -Faktor [111]. Dies bestätigen X-Band- und Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz-Messungen. Die Messungen zeigen einen isotropen  $g$ -Faktor von  $g = 2,17(3)$ . Im Gegensatz dazu zeigen die Messungen in der geordneten Phase einen anisotropen  $g$ -Faktor in  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  mit  $g_{||} = 2,22(1)$  und  $g_{\perp} = 1,98(2)$ . Ein ähnliches Verhalten beobachtet man in  $\text{NaNiO}_2$  [25]. In der paramagnetischen Phase wurde ein isotroper  $g$ -Faktor bestimmt und unterhalb von  $T_N$  wurden die  $g$ -Faktoren  $g_{||} = 2,314$  und  $g_{\perp} = 1,967$  beobachtet [25]. In  $\text{NaNiO}_2$  wird die Temperaturabhängigkeit und die Anisotropie des  $g$ -Faktors bei tiefen Temperaturen durch einen kooperativen Jahn-Teller Effekt erklärt [25]. Dieses Szenario ist

---

<sup>10</sup> Für  $B_{\text{SF}}(T)$  gilt  $B_{\text{SF}} = (2B_E B_A + B_A^2)^{1/2} / (1 - \chi_{||}/\chi_{\perp})^{1/2}$ , mit der parallelen und orthogonalen Suszeptibilität  $\chi_{||}$  und  $\chi_{\perp}$ , dem Anisotropiefeld  $B_A$  und dem Austauschfeld  $B_E$ . Mit steigender Temperatur nehmen  $B_E$ ,  $B_A$  ab und  $\chi_{||}/\chi_{\perp}$  zu, sodass  $B_{\text{SF}}(T)$  konstant bleibt. [91, 169]



für  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  unwahrscheinlich, da die thermischen Ausdehnungsmessungen nur kleine strukturelle Änderungen aufzeigen. Um genauere Aussagen zu treffen, sind Kristallstrukturdaten bei tiefen Temperaturen nötig.

Da Pulverproben gemessen wurden, sind Aussagen über kristallografische Richtungen schwierig. Dennoch kann man den Phasenübergang C1 und die Resonanzzweige  $\omega_1$  und  $\omega_2$  der  $c^*$ -Richtung ( $B||c^*$ ) zuordnen, da [115,240] die  $c^*$ -Richtung<sup>11</sup> als Richtung der Anisotropie-Achse bestimmten.

### 3.3.7. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die beiden Antiferromagneten  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  und  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  mittels Magnetisierungs-Messungen detailliert untersucht und die Ergebnisse mit thermischen Ausdehnungs- sowie Magnetostriktions-Daten verglichen. Aus den thermodynamischen Messungen wurden die jeweiligen Phasendiagramme konstruiert. Es ergaben sich je drei antiferromagnetische Phasen AF1, AF2 und AF3. Das Verhalten der Phasengrenzen mit der Temperatur zeigt deutliche Unterschiede. Diese Unterschiede können durch eine unterschiedliche Natur der Phase AF2 zustande kommen. So wurde in  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  ein einfaches Spin-Flop Szenario ausgeschlossen, wohingegen für  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  die Daten ein Spin-Flop Szenario nahelegen. Als mögliche Ursache dieser Unterschiede wurde die magnetokristalline Anisotropie diskutiert. Diese nimmt in  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  etwa einen doppelt so großen Wert wie in  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  an. Die Anisotropie wurde aus einem Zwei-Untergittermodell ermittelt. Dieses Modell beschreibt die Elektronenspinresonanz-Anregungen der Phase AF1. Die mikroskopische Natur der antiferromagnetischen Phasen für  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  und  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  bleibt dennoch unklar. Eine Ausnahme bildet die Phase AF1 des  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ . Diese wurde in [115] als Zick-Zack-Ordnung identifiziert.

Zur weiteren Untersuchung des  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  sollten Neutronenstreuungs-Messungen in externen Magnetfeldern durchgeführt werden. Diese Messungen würden Aufschluss über die Spinkonfiguration der Phase AF2 geben. Es könnte zusätzlich der Ursprung des anisotropen  $g$ -Faktors in den antiferromagnetisch geordneten Phasen beantwortet werden, da Neutronenstreuungs-Experimente Aufschluss über das Kristallfeld geben.

---

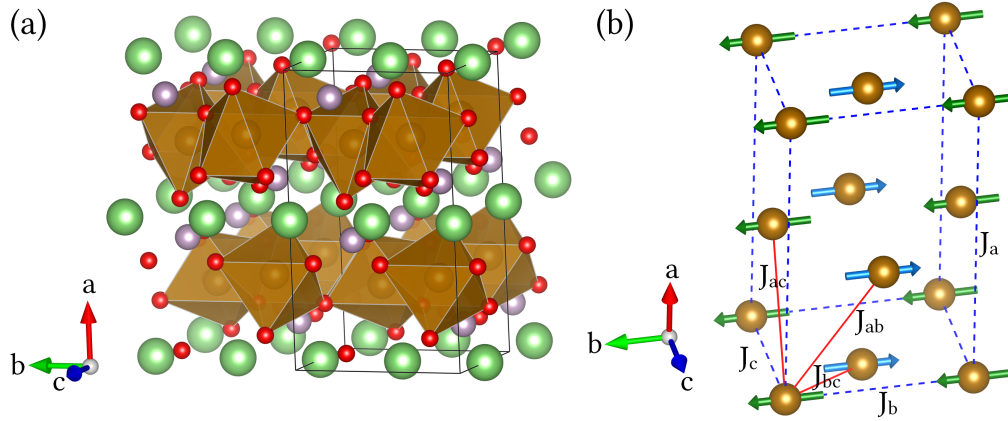
<sup>11</sup> Der Stern (\*) gibt an, dass an dieser Stelle das rechtwinklige Koordinatensystem des Kristallgitters verwendet wird. In dem hier vorliegenden Fall gilt, dass die  $c^*$ -Achse orthogonal zur  $ab$ -Ebene ist.



### 3.4. Phasendiagramm und Spinwellen in $\text{LiFePO}_4$

Das Material  $\text{LiFePO}_4$  gehört zur Familie der Olivin-Lithium Orthophosphate, die eine allgemeine Summenformel von  $\text{LiMPO}_4$  mit  $M = \text{Mn, Fe, Co, und Ni}$  besitzen. Die Kristallstruktur weist eine orthorhombische Symmetrie auf und gehört zur kristallografischen Raumgruppe  $Pnma$  [147]. Die Struktur und grundlegende magnetische Eigenschaften der Orthophosphate sind bereits seit Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts bekannt [135, 181, 182]. Dennoch erregten sie erst Ende des letzten Jahrhunderts starke Aufmerksamkeit, als sie als zukunftsweisende Kathodenmaterialien für Lithium-Ionen-Akkumulatoren vorgeschlagen wurden [34, 155, 158, 204, 205]. Die Studien von multiferroischen Materialien führte in der Tieftemperaturphysik ebenfalls zu großem Interesse an den Orthophosphaten, da die Orthophosphate magnetoelektrische Eigenschaften besitzen [136, 137, 170]. Die Polarisation  $P$  der Orthophosphate kann mit einem externen Magnetfeld  $B$  manipuliert werden. Der magnetoelektrische Kopplungstensor  $\alpha (P = \alpha B)$  weist dieselbe Symmetrie für  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{LiCoPO}_4$  auf. Die zwei von Null verschiedenen Einträge sind  $\alpha_{xy} \neq 0$  und  $\alpha_{yx} \neq 0$ . Für  $\text{LiNiPO}_4$  ist  $\alpha_{xz} \neq 0$  und  $\alpha_{zx} \neq 0$ . [109, 136] Der magnetoelektrische Kopplungstensor für  $\text{LiMnPO}_4$  weist hingegen nur auf der Hauptdiagonalen Einträge auf [136, 208].

Die Lithium Orthophosphate bilden antiferromagnetische Ordnung bei tiefen Temperaturen und ein oft komplexes Phasendiagramm aus.  $\text{LiFePO}_4$  weist antiferromagnetische Ordnung unterhalb von  $T_N = 50 \text{ K}$  [182],  $\text{LiCoPO}_4$  unterhalb von  $T_N = 21,6 \text{ K}$  [51] und  $\text{LiNiPO}_4$  unterhalb von  $T_N = 21,5 \text{ K}$  [82, 97] auf. Für  $\text{LiMnPO}_4$  schwanken die Literaturwerte der Néel-Temperatur zwischen  $T_N = 34,9 \text{ K}$  [121, 135] und  $42 \text{ K}$  [7].  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$  weisen zusätzlich in der geordneten Phase schwachen Ferromagnetismus auf [7, 94]. Die Spins des  $\text{LiFePO}_4$  ordnen, unterhalb der Néel-Temperatur und bei Abwesenheit eines externen Magnetfeldes hauptsächlich entlang der b-Achse [182]. Die gleiche magnetische Ordnung wurde in  $\text{LiCoPO}_4$  gefunden [181]. Die Spins in  $\text{LiNiPO}_4$  und  $\text{LiMnPO}_4$  richten sich hingegen entlang der c- bzw. der a-Achse aus [7, 181]. Die Anregungen der antiferromagnetischen Spinordnung von  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn, Co, Fe, Ni}$ ) wurden in inelastischen Neutronenstreuungs-Experimenten gemessen [51, 121, 206–208], die des  $\text{LiFePO}_4$  sogar mehrfach [120, 209, 236]. Die Interpretation der Messergebnisse lieferte unterschiedliche Werte für die magnetokristalline Anisotropie und die Austauschwechselwirkungen. Die Literatur [120, 209, 236] ist sich jedoch einig, dass die magnetokristalline Anisotropie des  $\text{LiFePO}_4$  im Vergleich zu den anderen Orthophosphaten sehr groß ist. Das komplette magnetische Phasendiagramm für  $\text{LiFePO}_4$  ist derzeit unbekannt. Magnetisierungs-Messungen bis  $B = 5 \text{ T}$  [147] zeigen nur steile Phasengrenzen zwischen antiferromagnetischer und paramagnetischer Phase. Aus den Magnetisierungs-Messungen und den großen Anisotropien erwartet man daher mögliche Phasengrenzen bei hohen Magnetfeldern.



**Abbildung 3.22.:** (a) Kristallstruktur von LiFePO<sub>4</sub>, nach [147]. Braune Polyeder stellen die FeO<sub>6</sub> Oktaeder dar, in grün sind Lithium-Ionen und in violett Phosphor-Ionen dargestellt. Durchgezogene Striche deuten die Einheitszelle an. (b) Magnetische Einheitszelle mit Spin-Konfiguration in der antiferromagnetischen Phase und Abwesenheit eines externen Magnetfeldes, nach [209]. Rote und blaue Linien deuten die magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Eisenmomenten an.

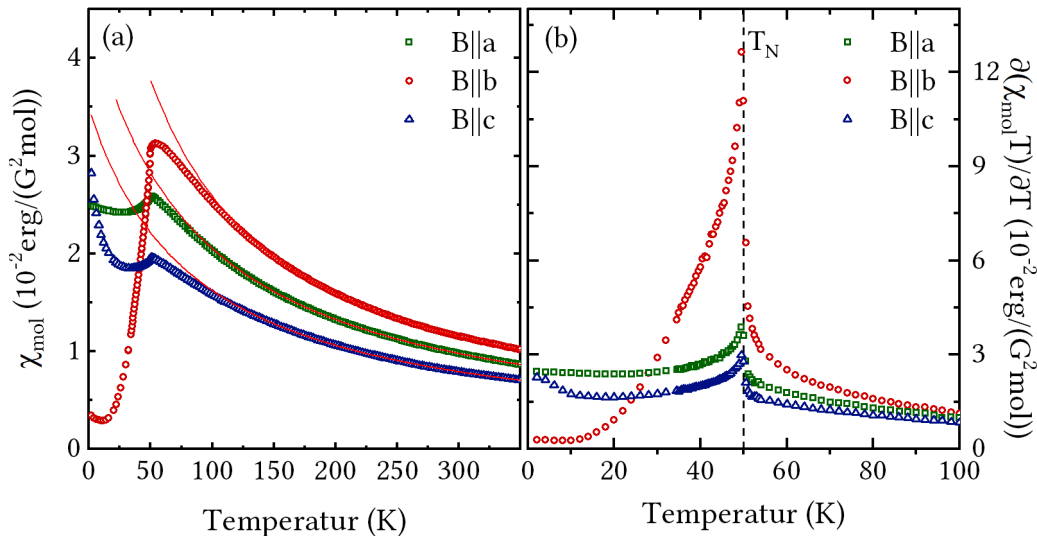
### 3.4.1. Kristallstruktur und Neutronenstreuung

Die Kristallstruktur von LiFePO<sub>4</sub> und die Spinkonfiguration bei  $B = 0$  K sind in Abbildung 3.22 zu sehen [147, 209]. Schichten aus FeO<sub>6</sub> Oktaedern sind durch Lagen getrennt, die aus Lithium- und Phosphor-Ionen bestehen. Eisenionen, welche die magnetischen Ionen in dieser Verbindung darstellen, weisen eine formale Oxidationsstufe von 2+ auf und besitzen einen Spin von  $S = 2$ . Die FeO<sub>6</sub> Oktaeder sind über ihre Ecken miteinander verbunden. Der Winkel zwischen den Sauerstoff- und Eisenionen beträgt  $\angle(Fe-O-Fe) = 127,3^\circ$ . Es wird somit eine dominante antiferromagnetische Austauschwechselwirkung entlang der bc-Richtung (kristallografische [011] Richtung) erwartet [147, 209]. Dies wurde mit Neutronenstreuungs-Experimenten bestätigt [173]. Entlang der bc-Richtung ([011]) kommt es in LiFePO<sub>4</sub> zu antiferromagnetischer Ordnung und in b- bzw. c-Richtung zu einer ferromagnetischen Ordnung. Die magnetischen Schichten untereinander zeigen entlang der ab-Richtung ([110]) antiferromagnetische und entlang der ac-Richtung ([101]) ferromagnetische Ordnung [173, 209] (siehe Abbildung 3.22). Die Literaturwerte der Wechselwirkungen zwischen den Spins und die magnetokristalline Anisotropie der Spins unterscheiden sich stark. In [120] wurden die Austauschwechselwirkungen in den Ebenen mit  $J_b = J_{bc} = 0,66(2)$  meV,  $J_c = 0,27(2)$  meV und die Wechselwirkung zwischen den Ebenen mit  $J_{ac} = 0,021(1)$  meV bestimmt. Weiterhin wurde eine axiale Anisotropie in b-Richtung von  $D = -0,37(1)$  meV ermittelt. Die Parameter aus [209] besitzen für die Wechselwirkungen in den Ebenen  $J_{bc} = 0,77(2)$  meV,  $J_b = 0,30(2)$  meV und  $J_c = J_{ab} = 0,14(2)$  meV vergleichbare Werte. Die Wechselwirkung zwischen den Ebenen ist hingegen mit einem mehr als doppelt so großem Wert  $J_{ac} = 0,05(1)$  meV angegeben. Die Anisotropie nimmt

ebenfalls einen fast doppelt so großen Wert in b-Richtung an, mit  $D_a = 0,62(1)$  meV und  $D_c = 1,56(4)$  meV<sup>12</sup>. In den aktuellsten Neutronenstreuungs-Experimenten von [236] wurden wiederum deutlich kleinere Austauschwechselwirkungen und signifikant größere Anisotropien gefunden:  $J_{bc} = 0,46(2)$  meV,  $J_b = J_{ab} = 0,09(1)$  meV,  $J_c = J_{ac} = 0,01(1)$  meV,  $D_a = 0,86(2)$  meV und  $D_c = 2,23(2)$  meV.

Zur Ergänzung der früheren experimentellen Daten und zur Aufklärung des Temperatur-Magnetfeld-Phasendiagramms von  $\text{LiFePO}_4$  wurden in dieser Arbeit Magnetisierungs- und Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz-Messungen in gepulsten Feldern bis  $B = 60$  T durchgeführt. Ein Vergleich der Messergebnisse mit den publizierten theoretischen Studien ist nicht sinnvoll, da die theoretischen Analysen die magnetokristalline Anisotropie, welche eine entscheidende Rolle in  $\text{LiFePO}_4$  spielt, vernachlässigen [37]. Die hier gezeigten Messergebnisse werden aus diesem Grund mit anderen Messungen, vor allem den inelastischen Neutronenstreuungs-Experimenten [120, 209, 236], verglichen und eingeordnet. Die untersuchten Einkristalle wurden von C. Neef im Zonenschmelzverfahren hergestellt [147].

### 3.4.2. Magnetisierungs-Messungen



**Abbildung 3.23.:** (a) Statische magnetische Suszeptibilität von  $\text{LiFePO}_4$ , gemessen in Magnetfeldern von  $B = 0,1$  T parallel zu den kristallografischen Hauptachsen. Durchgezogene Linien sind jeweils Curie-Weiss-Anpassungen in einem Temperaturbereich von 200 K bis 350 K. (b) Ableitung  $\partial(\chi T)/\partial T$  berechnet aus der Suszeptibilität, die vertikale gestrichelte Linie signalisiert die Néel-Temperatur. Nach [147].

Die statische magnetische Suszeptibilität von  $\text{LiFePO}_4$  ist in Abbildung 3.23a dargestellt. Die statischen Magnetfelder von  $B = 0,1$  T wurden entlang der kristallografischen Hauptachsen ( $B \parallel a, b, c$ ) angelegt. Die Suszeptibilität weist schon bei hohen Temperaturen von

<sup>12</sup> Die Anisotropien in [209] sind als planare Anisotropien geschrieben, wodurch sich eine effektive axiale Anisotropie in b-Richtung von  $D_b = -0,6(2)$  meV ergibt.

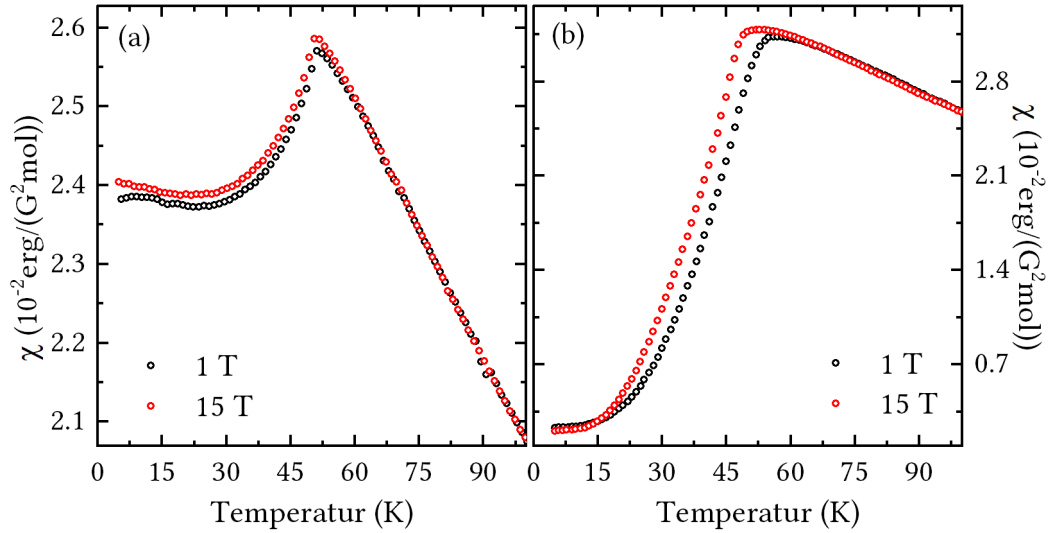
$T = 350$  K eine deutliche Anisotropie für die verschiedenen Kristallrichtungen auf. Die Suszeptibilität, gemessen mit einem Magnetfeld entlang der  $b$ -Achse, zeigt den höchsten Wert. Entlang der  $c$ -Achse ( $B||c$ ) wurde hingegen der kleinste Wert gemessen. Mit fallender Temperatur bis ca.  $T = 200$  K folgen die Suszeptibilitäten annähernd einem Curie-Weiss-Gesetz. Ab dieser Temperatur,  $T = 200$  K, steigen die Suszeptibilitäten weiter an. Der Anstieg ist kleiner, als von den Curie-Weiss-Anpassungen erwartet. Bei  $T = 54$  K für  $B||b$  bzw.  $T = 50,5$  K für  $B \perp b$  bilden die Suszeptibilitäten ein Maximum aus. Ab diesem Maximum fällt die Suszeptibilität für  $B||a$  leicht ab und steigt bei tiefen Temperaturen wieder Curie-Weiss-artig an. Für  $B||b$  fällt die Suszeptibilität nach dem Maximum deutlich ab und weist ebenfalls einen kleinen Anstieg bei  $T = 8$  K auf. Die Suszeptibilität mit Magnetfeldern entlang der  $c$ -Achse  $B||c$  ähnelt generell der Suszeptibilität mit  $B||a$ . Der Curie-Weiss-artige Anstieg bei kleinen Temperaturen ist jedoch deutlich stärker ausgeprägt. Anpassungen von Curie-Weiss-Gesetzen bei hohen Temperaturen im Bereich von 200 K bis 350 K ergeben die Weiss Temperaturen  $\Theta_a = -84(5)$  K,  $\Theta_b = -57(5)$  K und  $\Theta_c = -86(15)$  K, sowie die effektiven  $g$ -Faktoren  $g_a = 2,2(1)$ ,  $g_b = 2,3(1)$  und  $g_c = 2,0(3)$ . Für die Berechnungen der  $g$ -Faktoren aus den Curie-Konstanten wurde angenommen, dass der Gesamtdrehimpuls der Eisenmomente gleich dem Spin  $S = 2$  beträgt. Die Curie-Weiss-Anpassungen hängen stark von dem Anpassungsbereich ab. Dies deutet darauf hin, dass die Molekularfeldtheorie in diesem Bereich nur eine bedingte Gültigkeit besitzt. Dies bekräftigen die inelastischen Neutronenstreuungs-Experimente aus [236]. In denen wurden magnetische Fluktuationen weit oberhalb der Ordnungstemperatur bis  $T = 720$  K beobachtet.

Die Abnahme der Suszeptibilität um  $T = 50$  K deutet auf das Einsetzen langreichweitiger antiferromagnetischer Ordnung hin. Zur exakten Bestimmung der Ordnungstemperatur wurde  $\partial(\chi T)/\partial T$  aus den Suszeptibilitäten berechnet, siehe Abbildung 3.23b. In allen drei gemessenen Richtungen ergeben sich lambda-artige Anomalien. Diese weisen ein Maximum bei  $T_N = 50,0(5)$  K auf. Diese Temperatur entspricht der Néel-Temperatur, bei der es zu einem Phasenübergang der paramagnetische Phase in die antiferromagnetische Phase kommt [147, 182]. Die gemessene Néel-Temperatur stimmt sehr gut mit den publizierten Werten von  $T_N = 51$  K [123, 182]<sup>13</sup> und  $T_N = 50$  K [147] überein. Die stärkere Ausprägung der Anomalie für Magnetfelder  $B||b$ , verglichen mit den Anomalien in  $a$ - und  $c$ -Richtung, entsteht durch die magnetokristalline Anisotropie, da diese kollinear zur  $b$ -Achse liegt [209].

Der Einfluss von hohen externen Magnetfeldern im Bereich von 1 T bis 15 T auf die statische Suszeptibilität mit  $B||a$  ist in Abbildung 3.24a dargestellt. Die Suszeptibilität bei  $B = 1$  T zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie die Messungen bei  $B = 0,1$  T (Abbildung 3.23a). Das Maximum weist keine messbare Verschiebung in der Temperatur im Vergleich zu der  $B = 0,1$  T Messung auf. Die einzigen signifikanten Abweichungen werden im Tieftemperaturverhalten beobachtet. Der Curie-Weiss-artige Anstieg wird bei einem externen Magnetfeld von  $B = 1$  T unterdrückt. Die Messung bei  $B = 15$  T weist ebenfalls keine generellen

---

<sup>13</sup> In [123] wurde die Ordnungstemperatur  $T_N$  am Maximum der statischen Suszeptibilität definiert.



**Abbildung 3.24.:** Statische magnetische Suszeptibilität von  $\text{LiFePO}_4$  für (a)  $B||a$  und (b)  $B||b$  bei Magnetfeldern von 1 T und 15 T.

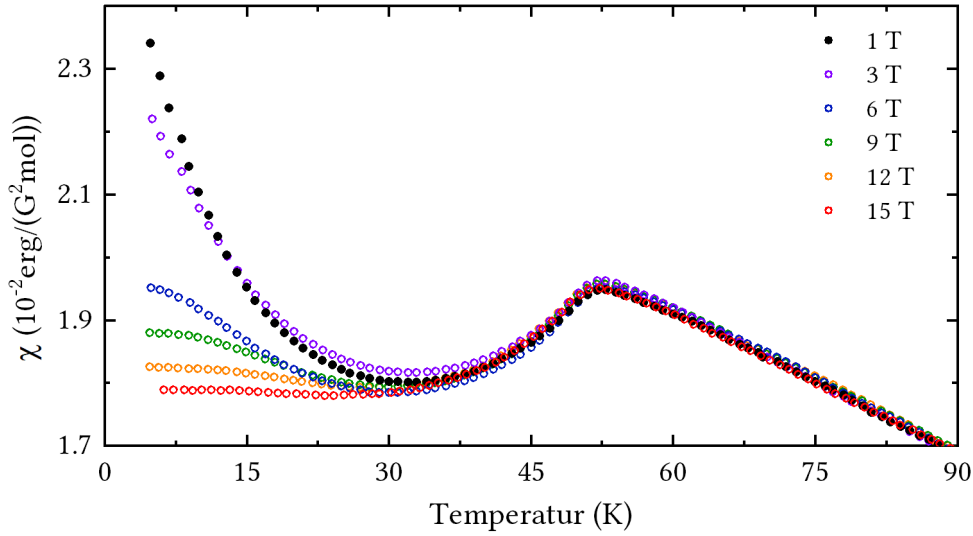
Veränderungen auf. Man kann lediglich eine geringe Verschiebung des Phasenüberganges zu  $T_N(B_{||a} = 15 \text{ T}) = 49,3(3) \text{ K}$  beobachten.

Die Messungen in externen Magnetfeldern von 1 T und 15 T parallel zur b-Achse zeigen gleichfalls nur kleine Änderungen (Abbildung 3.24b). Der Curie-Weiss-artige Anstieg bei tiefen Temperaturen wird bei  $B = 1 \text{ T}$  nicht mehr beobachtet. Man kann daher annehmen, dass der Ursprung der Curie-Weiss-artigen Anstiege keine freie Momente sind. Die Ordnungstemperatur der antiferromagnetischen Phase verschiebt sich schon bei  $B = 1 \text{ T}$ . Es ergibt sich eine Néel-Temperatur von  $T_N(B_{||b} = 1 \text{ T}) = 49,7(8) \text{ K}$ . Bei einem Magnetfeld von  $B = 15 \text{ T}$  kommt es zu einer Verschiebung zu  $T_N(B_{||b} = 15 \text{ T}) = 46,2(8) \text{ K}$ .

Das Verhalten der Suszeptibilität in Magnetfeldern bis  $B = 15 \text{ T}$  für  $B||c$  ist in Abbildung 3.25a dargestellt. Wie für Magnetfelder entlang der a- und b-Achse verhält sich die Suszeptibilität sehr ähnlich zu denen der Messungen bei  $B = 0,1 \text{ T}$ . Weder die Suszeptibilität bei  $B = 1 \text{ T}$  noch die bei 15 T weist eine signifikante Verschiebung der Ordnungstemperatur im Vergleich zur Messung bei  $B = 0,1 \text{ T}$  auf. Der Curie-Weiss-artige Anstieg bei tiefen Temperaturen wird jedoch in dieser Richtung bis zu Magnetfeldern von  $B = 12 \text{ T}$  beobachtet.

Zur Untersuchung des Phasendiagramms sind somit größere Magnetfelder notwendig. Es wurden daher Magnetisierungs-Messungen in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes in gepulsten Magnetfeldern bis  $B = 60 \text{ T}$  durchgeführt. Die Messergebnisse bei  $T = 1,5 \text{ K}$ , bei denen die externen Magnetfelder parallel zu den kristallografischen Hauptachsen angelegt wurden, sind in Abbildung 3.26a dargestellt. Die Daten lassen keine Hysterese beobachten, die der Probe zugeschrieben werden kann. Daher sind nur die Magnetisierungen dargestellt, die mit steigendem Magnetfeld gemessen wurden.





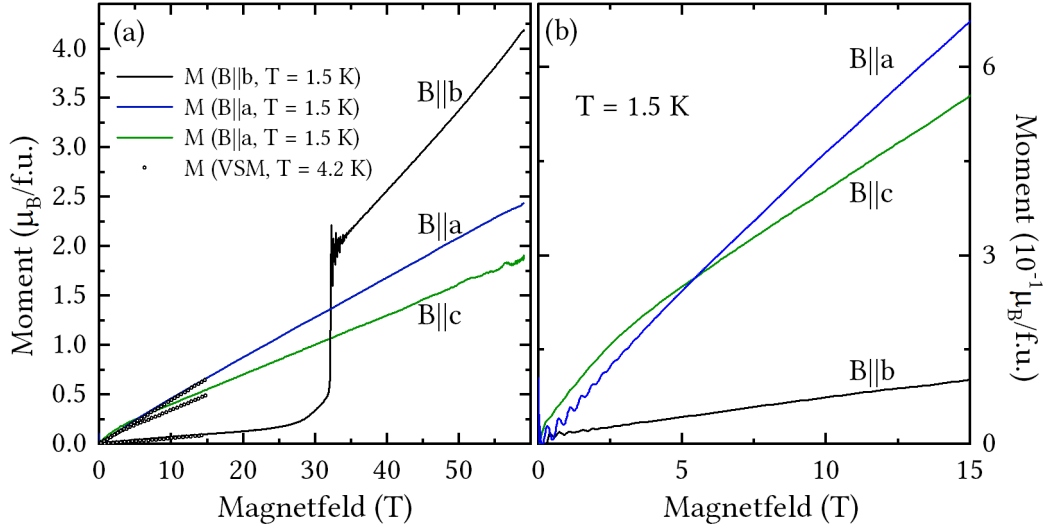
**Abbildung 3.25.:** Statische magnetische Suszeptibilität in externen Magnetfeldern zwischen 1 T und 15 T parallel zur c-Achse.

Die Pulsfeld-Magnetisierungs-Daten wurden mithilfe von SQUID-Messungen bei  $T = 2$  K kalibriert<sup>14</sup>. Die VSM-Daten für  $B \leq 15$  T sind ebenfalls in Abbildung 3.26a dargestellt. Die Pulsfeld-Magnetisierungen  $M(B||a)$  und  $M(B||c)$  besitzen bei kleinen Magnetfeldern  $B \leq 15$  T eine leichte Rechtskrümmung. Oberhalb von  $B = 15$  T verläuft  $M(B)$  linear bis zum Maximalfeld der Pulsfeldmessung von  $B = 60$  T. Eine Sättigung der Magnetisierung wurde in diesem Feldbereich nicht beobachtet. Die Oszillationen in den Messdaten mit  $B||a$  bei Magnetfeldern im Bereich von 50 T bis 60 T sind Artefakte der Messung. Sie sind durch Vibrationen des Kryostaten begründet, die durch die starken Magnetfelder und das plötzliche Verdampfen von flüssigem Stickstoff entstehen. Die Magnetisierung, gemessen entlang der b-Achse, weist bei Feldern unterhalb von  $B = 15$  T ebenfalls eine leichte Rechtskrümmung auf. Oberhalb von  $B = 25$  T wird eine Linkskrümmung beobachtet. Bei  $B_{\text{SF}} = 32,0(2)$  T tritt ein Sprung in der Magnetisierung auf, der ein Spin-Flop-artiges Verhalten des Systems zeigt. Die Magnetisierung weist oberhalb des Sprunges starke Oszillationen auf, die ebenfalls Messartefakten zugeordnet werden. Im weiteren Verlauf zeigt sie eine Linkskrümmung, bis das Maximal-Magnetfeld erreicht wird. Die Messung entlang der b-Achse zeigt eine deutlich größere Magnetisierung bei  $B = 60$  T als die Magnetisierung in a- und c-Richtung. Für  $B||b$  wird auch keine Sättigung beobachtet. Die Magnetisierungs-Messungen bestätigen somit die b-Achse als leichte Magnetisierungs-Achse.

Das einfachste Modell, um den generellen Verlauf der Magnetisierung aus Abbildung 3.26 zu erklären, ist ein Modell eines Zwei-Untergitter Antiferromagneten mit einer magnetokristallinen Anisotropie. Die Anisotropie in b-Richtung nimmt einen negativen Wert  $D_b = -|D_b|$

<sup>14</sup> Zur Kalibrierung wurden jeweils die Steigungen bei höheren Magnetfeldern verwendet. Dies war notwendig, da der Anstieg der Magnetisierung bei kleinen Feldern durch Defekte stark temperaturabhängig ist und die Minimaltemperatur des SQUID-Magnetometers bei 1,8 K liegt.





**Abbildung 3.26.:** Magnetisierung bei 1,5 K als Funktion des externen Magnetfeldes, mit den Magnetfeldern entlang der kristallografischen Hauptachsen in gepulsten Magnetfeldern bis (a)  $B \leq 60$  T (b)  $B \leq 15$  T

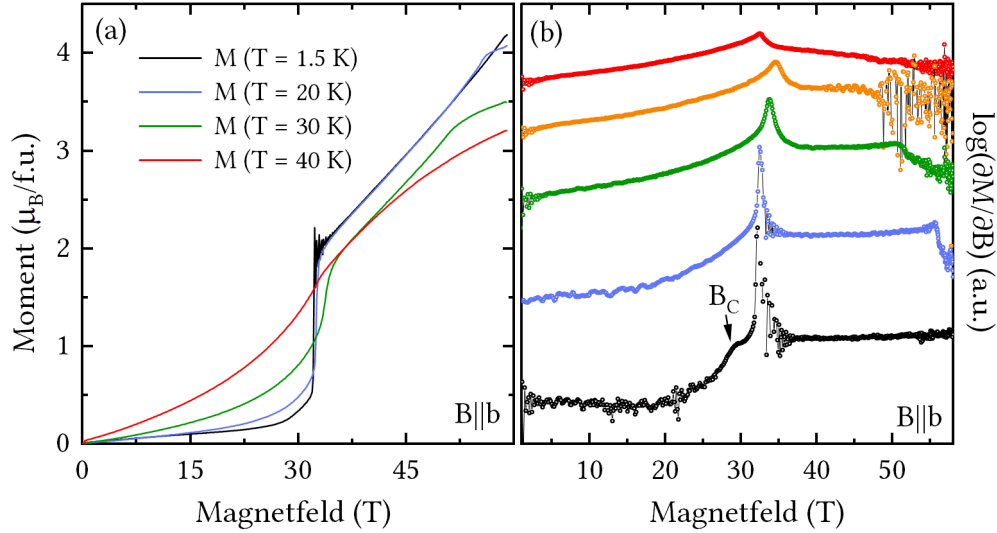
an, da sie die leichte Richtung ist. In c-Richtung existiert eine zusätzliche planare Anisotropie  $D_c = |D_c|$  [209,236]. Die Messungen bestätigen dies, da die Magnetisierung in c-Richtung bei hohen Magnetfeldern am kleinsten ist. Es ergibt sich der folgende Hamiltonian für eine Einheitszelle eines Zwei-Untergitter Antiferromagneten,

$$\mathcal{H} = J_{\text{AF}} S_{\uparrow} \cdot S_{\downarrow} + D_b \left( (S_{\uparrow}^y)^2 + (S_{\downarrow}^y)^2 \right) + D_c \left( (S_{\uparrow}^z)^2 + (S_{\downarrow}^z)^2 \right) + \mu_B B^{\top} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} \quad (3.18)$$

mit  $J_{\text{AF}}$  der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung zwischen den Heisenberg-Spins  $S$  der Untergitter  $\uparrow$  und  $\downarrow$ .  $S^y$  bzw.  $S^z$  bezeichnet die Spin-Komponente in die jeweiligen Richtungen. Das Koordinatensystem wurde so gewählt, dass  $x||a$ ,  $y||b$  und  $z||c$  gilt. Der letzte Term des Hamiltonians beschreibt den Zeeman-Effekt, mit dem  $g$ -Tensor  $\mathbf{g} = \text{diag}(g_a, g_b, g_c)$ . Die für die im Folgenden durchgeführten Rechnungen wurden Werte für  $g_i$  genutzt, die aus den Curie-Weiss-Anpassungen ermittelt wurden (siehe Abbildung 3.23).

Eine Anpassung dieses Modells an die Messdaten ergibt signifikante Anisotropien  $D_b$  und  $D_c$ . Für die Werte, die den Sprung bei  $B_{\text{SF}} = 32$  T und die Steigung der Magnetisierung oberhalb von  $B_{\text{SF}}$  am besten beschreiben, ergibt sich,  $D_b = -0,53(4)$  meV,  $D_c = 0,44(8)$  meV und  $J_{\text{AF}} = 2,68(5)$  meV. Aus dem Modell mit den genannten Parametern folgen die Sättigungs-Magnetfelder  $B_{\text{Sat},a} = 85(5)$  T für  $B||a$ ,  $B_{\text{Sat},b} = 65(2)$  T für  $B||b$  und  $B_{\text{Sat},c} = 100(8)$  T für  $B||c$ . Der Sprung der Magnetisierung bei  $B = 32$  T ist in diesem Modell mit einem typischen Spin-Flop Übergang verbunden. Die Magnetisierungs-Änderung am Spin-Flop-Übergang von  $\Delta M = 1,39(3) \mu_B/\text{f.u.}$  entspricht in dem Zwei-Untergittermodell einer Änderung des Winkels der Spins der Untergitter um  $\Theta = 17,5^\circ$ .

In Abbildung 3.26b ist die Magnetisierung bei  $B \leq 15$  T vergrößert dargestellt. Die Oszillationen bei kleinen Magnetfeldern sind wiederum durch Messartefakte begründet<sup>15</sup>. In diesem Magnetfeldbereich ist die Rechtskrümmung der gemessenen Magnetisierung deutlich erkennbar. Die stärkste Krümmung weist die Magnetisierung mit  $B||c$  auf.



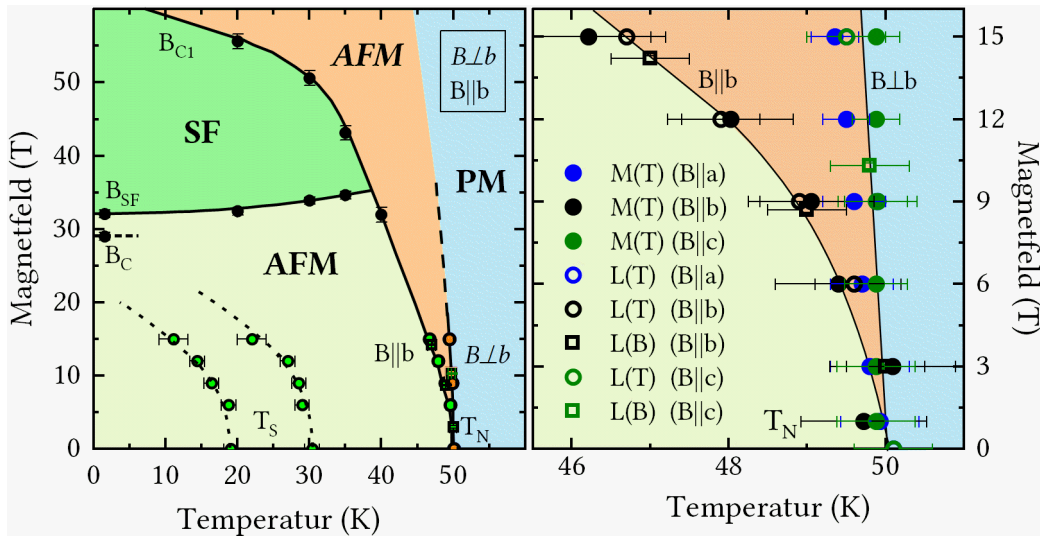
**Abbildung 3.27.:** (a) Magnetisierung als Funktion externer Magnetfelder  $B||b$  und (b) Logarithmus der Ableitung der Magnetisierung nach dem Magnetfeld  $\log(\partial M / \partial B)$ . Der Pfeil kennzeichnet das Magnetfeld  $B_C$  der Schulter des Spin-Flop Überganges.

Zur weiteren Untersuchung des Spin-Flop Übergangs sind Magnetisierungs-Messungen in gepulsten Feldern mit  $B||b$  bei Temperaturen unterhalb der Néel-Temperatur in Abbildung 3.27a dargestellt. Abbildung 3.27b zeigt die Suszeptibilität  $\partial M / \partial B$  in logarithmischer Darstellung. Die Ableitung der Magnetisierung, bei  $T = 1,5$  K, weist zwei Anomalien auf. Ein deutlicher Peak bei  $B_{SF} = 32,0(1)$  T, der dem Spin-Flop zugeordnet wird, und eine Schulter dieser Anomalie bei  $B_C = 29,5(4)$  T. Die Schulter, mit einem Pfeil gekennzeichnet, wird im weiteren als ein möglicher Phasenübergang betrachtet. Die rechte Flanke des Peaks bei  $B = 32$  T ist nicht deutlich erkennbar, da die Magnetisierung stark oszilliert. Die Korrektur der Oszillationen durch Mittlung, Binnig oder einen Furie-Filter war nicht möglich, da die Oszillation keine feste Periode aufweist. Die Messung bei  $T = 20$  K zeigt im Vergleich zur Messung bei  $T = 1,5$  K ein ähnliches Verhalten. Bei kleinen Magnetfeldern wird jedoch keine Rechtskrümmung, sondern ein deutlich stärkerer Anstieg der Magnetisierung mit dem Feld beobachtet. Bei  $B = 53$  T verstärkt sich die Linkskrümmung in hohen Feldern, bis die Magnetisierung bei  $B_{C1}(T = 20 \text{ K}) = 56$  T sättigt. In der Ableitung zeigt sich, dass man bei  $T = 20$  K die Schulter bei  $B_C$  nicht mehr beobachtet. Weiterhin verschiebt sich der Spin-Flop Übergang zu höheren Feldern und verbreitert sich. Zusätzlich bildet die Ableitung bei hohen Feldern einen Sprung aus, der der Sättigung der Magnetisierung entspricht. Mit stei-

<sup>15</sup> Diese entstehen durch den verwendeten speziellen Schalter für hohe Ströme.

gender Temperatur kommt es zur Verschiebung der Sättigung zu kleineren Magnetfeldern. Bei  $T = 40$  K ändert sich das Verhalten der Magnetisierung im Vergleich zu den Messungen bei tieferen Temperaturen. Die Ableitung weist nur eine Anomalie bei  $B = 32,6$  T auf.

### 3.4.3. Phasendiagramm



**Abbildung 3.28.:** Magnetisches Phasendiagramm von  $\text{LiFePO}_4$  (a) bis 60 K bzw. 60 T und (b) im Bereich der Néel-Temperatur bis 15 T. Durchgezogene und gestrichelte Linien dienen der optischen Führung. In grün sind die antiferromagnetischen Phasen (AFM, SF) gemessen mit  $B||b$  dargestellt, in orange die antiferromagnetischen Phasen (AFM) gemessen mit  $B \perp b$  und in blau die paramagnetische Phase (PM). Die Bezeichnungen  $T_N$ ,  $T_S$ ,  $B_{SF}$  und  $B_{C1}$  stehen für die Néel-Temperatur  $T_N$ , die Temperatur der strukturellen Änderungen  $T_S$ , das Magnetfeld des Spin-Flop-artigen Übergangs  $B_{SF}$  und das Magnetfeld  $B_{C1}$  des oberen kritischen Feldes der antiferromagnetischen Phase.  $B_C$  kennzeichnet das Magnetfeld der Schulter des Spin-Flop Überganges, siehe Abbildung 3.27. Dilatometrie-Ergebnisse aus [110].

Zur Zusammenfassung und dem Vergleich der Magnetisierungs-Messungen mit thermischen Ausdehnungs- und Magnetostruktions-Messungen ist das magnetische Phasendiagramm in Abbildung 3.28a dargestellt. Für ein externes Magnetfeld entlang der b-Richtung werden mindestens zwei antiferromagnetische Phasen  $\text{AFM}_{B||b}$  sowie  $\text{SF}_{B||b}$ , beide in grün dargestellt, und eine paramagnetische Phase PM, in blau dargestellt, beobachtet. Zusätzlich wird eine Anomalie in thermischen-Ausdehnungs-Messungen in b- und c-Richtung im Bereich von 10 K bis 30 K [110] beobachtet. Diese wurde der Vollständigkeit halber mit in das Phasendiagramm aufgenommen. Die Phasengrenze mit  $B \perp b$ , gemessen in statischen Magnetfeldern, zeigt nur eine schwache Magnetfeldabhängigkeit. Eine Bestimmung der Phasengrenzen in externen Magnetfeldern orthogonal zur b-Richtung war aus diesem Grund nur bis  $B = 15$  T in statischen Magnetfeldern möglich.

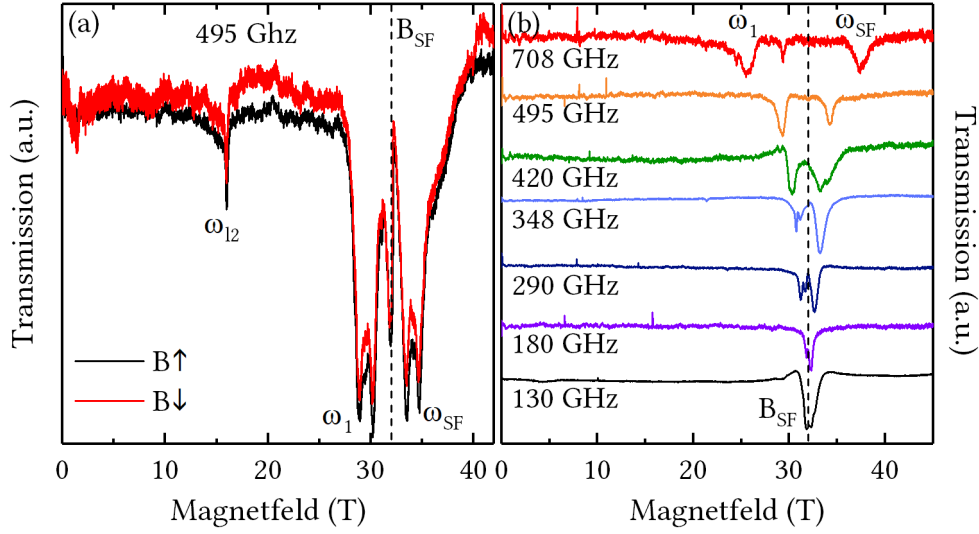
Die Messungen lassen bislang keine Schlüsse über die Natur der Anomalie bei  $B_C$  zu. Es besteht die Möglichkeit, dass die Anomalie mit steigender Temperatur verschwindet, in den Spin-Flop Übergang übergeht oder mit den strukturellen Änderungen bei kleinen Magnetfeldern zusammenhängt.

Der Bereich des Phasendiagramms in der Nähe der Néel-Temperatur und bis 15 T ist in [3.28b](#) dargestellt. Die Phasengrenze für  $B||b$  weist bei kleinen Magnetfeldern  $B \leq 6$  T eine Linkskrümmung auf. Oberhalb von  $B = 6$  T ergibt eine lineare Anpassung der Magnetfeldabhängigkeit der Ordnungstemperatur einen Wert von  $\partial T_N / \partial B = -0,35(4)$  K/T. Im Vergleich dazu ändert sich die Ordnungstemperatur für Magnetfelder entlang der a- und c-Richtung kaum. Die Änderungen sind so gering, dass keine signifikante Abweichung zwischen den Ordnungstemperaturen der beiden Achsen festgestellt werden konnte. Aus diesem Grund ist nur eine Phasengrenze für  $B \perp b$  in das Phasendiagramm eingetragen. Eine lineare Anpassung der Magnetfeldabhängigkeit der Ordnungstemperatur mit  $B||a$  ergab  $\partial T_N / \partial B = -0,04(2)$  K/T. Die beobachteten Phasengrenzen bestätigen die thermischen Ausdehnungs- und Magnetostruktions-Messungen [\[110\]](#).

#### 3.4.4. Elektronenspinresonanz in gepulsten Magnetfeldern

Die aus den Magnetisierungs-Messungen bestimmten Anisotropien und die effektive antiferromagnetische Austauschwechselwirkung lassen auf Nullfeldaufspaltungen der Spin-Anregungen im THz-Bereich schließen. Um Spin-Anregungen in kleinen Magnetfeldern zu detektieren sind daher größere Frequenzen notwendig. Es ist ebenfalls möglich, bei kleinen Frequenzen und höheren Magnetfeldern zu messen, da sich bei dem Spin-Flop Übergang die internen und externen Magnetfelder kompensieren und sich die Anregungslücke der antiferromagnetischen Resonanzen schließt. Dies wurde mittels Elektronenspinresonanz-Messungen in gepulsten Magnetfeldern bis 40 T untersucht.

Abbildung [3.29a](#) zeigt ein exemplarisches Transmissions-Spektrum eines würfelförmigen  $\text{LiFePO}_4$  Einkristalls mit einer Kantenlänge von circa  $a = 2$  mm. Das Spektrum wurde bei einer Frequenz von  $f = 495$  GHz bei steigendem ( $\uparrow$ ) und fallendem ( $\downarrow$ ) Magnetfeld parallel zur b-Achse gemessen. Das Spektrum weist mindestens sechs Anomalien auf, die jeweils bei steigendem und fallendem Magnetfeld beobachtet wurden. Die Anomalien weisen keine Hysterese oder Abhängigkeit der Änderungsrichtung des Magnetfeldes auf. Ein sehr scharfer Peak zeigt sich bei  $B = 16$  T. Dieser wird im Folgenden mit  $\omega_{11}$  bezeichnet. Bei  $B_{\text{SF}} = 32$  T weist das Spektrum eine breite Anomalie auf. Diese Anomalie besitzt eine Unterstruktur, die spiegelsymmetrisch zu dem gemessenen Spin-Flop Feld ist. Die Unterstruktur wird durch je zwei kleinere Anomalien bei großen ( $B \geq 32$  T) und kleinen Magnetfeldern ( $B \leq 32$  T) gebildet. Diese Doppelpeaks erinnern stark an nicht uniforme Oszillationen [\[66, 83, 222\]](#), die stark von der Form und Größe der zu untersuchenden Probe abhängen. Um diese unerwünschten Moden zu vermeiden, wurde der Einkristall in eine Keilform mit einer maximalen Dicke des

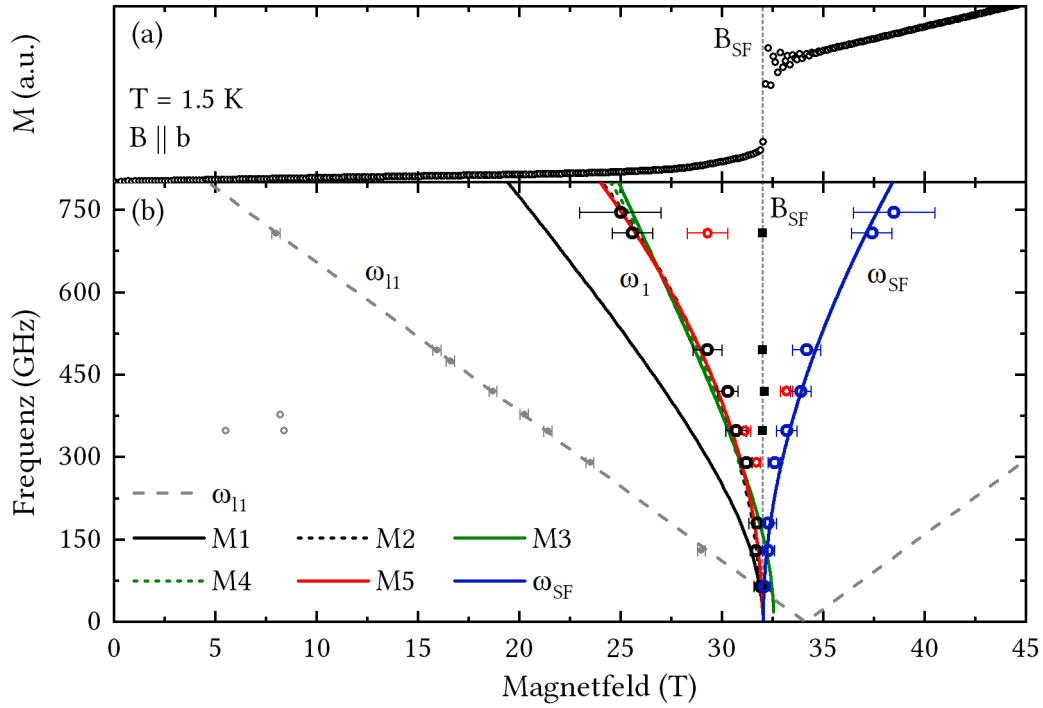


**Abbildung 3.29.:** (a) Elektronenspinresonanz-Transmissions-Spektrum bei steigendem  $B \uparrow$  und fallendem Magnetfeld  $B \downarrow$  bei einer Frequenz von  $f = 495$  GHz eines würfelförmigen  $\text{LiFePO}_4$  Einkristalls. (b) Transmissions-Spektren bei steigendem Magnetfeld bei Frequenzen von 130 GHz bis 708 GHz einer keilförmigen Probe, gemessen bei  $T = 4$  K. Gestrichelte vertikale Linien kennzeichnen das Spin-Flop Feld  $B_{\text{SF}} = 32$  T.

Keils von  $a = 0,5$  mm geschnitten. Die Elektronenspinresonanz-Spektren für Frequenzen von 130 GHz bis 708 GHz dieser Probe sind in Abbildung 3.29b dargestellt. Der Vergleich der bei  $f = 495$  GHz gemessenen Spektren zeigt, dass in der keilförmigen Probe die Anomalie um  $B = 32$  T zwei eindeutige Resonanzpeaks bildet. Die zusätzlichen Anomalien um  $B = 32$  T in den Spektren der würfelförmigen Probe hängen somit von der Probengeometrie ab. Die Resonanz  $\omega_{11}$  wird einer Fremdphase zugeschrieben, da  $\omega_{11}$  eine kleinere relative Intensität nach der Probenverkleinerung besaß.

Das Transmissions-Spektrum der keilförmigen Probe bei einer Frequenz von  $f = 130$  GHz weist nur eine Anomalie auf, die durch einen oder auch zwei nahe beieinander liegende Peaks beschrieben werden kann. Mit steigender Frequenz kommt es zu einer Aufspaltung bzw. weiteren Aufspaltung dieses Peaks, jeweils symmetrisch zum Magnetfeld des Spin-Flops. Der Peak unterhalb von  $B_{\text{SF}} = 32$  T wird im Folgenden als  $\omega_1$  und oberhalb von  $B_{\text{SF}}$  als  $\omega_{\text{SF}}$  bezeichnet. In den Transmissionsspektren zeigt sich teilweise eine weitere Anomalie zwischen  $\omega_1$  und  $\omega_{\text{SF}}$ . Diese Anomalie ist am deutlichsten in dem Spektrum der Messung bei  $f = 708$  GHz zu sehen. Der zusätzliche Resonanzpeak liegt bei  $B = 29,3$  T. Die Resonanz  $\omega_{11}$  ist bei den Messungen der keilförmigen Probe sehr schwach ausgeprägt. Sie wird dennoch in manchen Spektren unterhalb von  $f \leq 420$  GHz beobachtet.

Zur weiteren Analyse wurde aus den Resonanzfeldern das Magnetfeld-Frequenz Diagramm konstruiert, siehe Abbildung 3.30. Dieses weist mehrere Resonanzzweige auf. Die Resonanzen  $\omega_{11}$  ergeben eine lineare Resonanzmode. Eine lineare Anpassung dieser Mode ergibt eine extrapolierte Nullfeldaufspaltung  $\Delta_{11} = 926$  GHz und einen effektiven  $g$ -Faktor von



**Abbildung 3.30.:** (a) Magnetisierung von  $\text{LiFePO}_4$  als Funktion des externen Magnetfeldes ( $B \parallel b$ ) bei  $T = 1,5 \text{ K}$ . (b) Magnetfeld-Frequenz Diagramm von  $\text{LiFePO}_4$  mit  $B \parallel b$  bei  $T = 4 \text{ K}$  erstellt aus Elektronenspinresonanz-Messungen in gepulsten Feldern, siehe Abbildung 3.29. Linien sind Anpassungen der Resonanzmode, die vertikale gestrichelte Linie gibt das Spin-Flop Feld  $B_{\text{SF}}$  an.

$g = 1,94(1)$  (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 3.30a). Somit schneidet die Resonanzmode leicht oberhalb des Spin-Flop-Feldes bei  $B = 34,1 \text{ T}$  die Magnetfeld-Achse. Als Ursprung dieser Resonanzmode sind Defekte zu vermuten (siehe Abschnitt 3.4.7). Im Magnetfeldbereich  $B \leq 10 \text{ T}$  bzw. bei Frequenzen  $f \leq 500 \text{ GHz}$  lassen sich mehrere schwache Resonanzen beobachten, auf die ausführlich in Kapitel 3.4.5 eingegangen wird. Die Resonanzfelder, bezeichnet mit  $\omega_1$  und  $\omega_{\text{SF}}$ , bilden je einen Resonanzweig, der am Spin-Flop Feld  $B_{\text{SF}}$  die Magnetfeld-Achse schneidet. Die Resonanzmode  $\omega_1$  verläuft dabei stark gekrümmt und fällt mit steigendem Magnetfeld. Der Resonanzweig  $\omega_{\text{SF}}$  zeigt ebenfalls ein stark gekrümmtes Verhalten und steigt mit dem externen Magnetfeld an. Die Anomalien, die zwischen den beiden Resonanzmoden  $\omega_1$  und  $\omega_{\text{SF}}$  liegen, bilden keinen erkennbaren Resonanzweig. Diese Anomalien können in zwei Kategorien eingeteilt werden, Anomalien die bei  $B_{\text{SF}}$  liegen und andere. Die Anomalien bei  $B_{\text{SF}}$  sind durch Änderung der dielektrischen Eigenschaften bei  $B_{\text{SF}}$  zu erwarten und werden nicht weiter diskutiert. Die übrigen Anomalien könnten eventuell einen weiteren Resonanzweig bilden, der zwischen den Anregungen  $\omega_1$  und  $\omega_{\text{SF}}$  verläuft. In einem Zwei-Untergitter antiferromagnetischen Resonanz-Modell sind über  $\omega_1$  und  $\omega_{\text{SF}}$  hinausgehende Resonanzen, nicht zu erwarten [145] (siehe Abbildung 1.5). Für die



Untersuchung eines solchen Resonanzzweiges werden höhere Frequenzen benötigt, denn bei höheren Frequenzen besitzen die Resonanzzweige  $\omega_1$  und  $\omega_{\text{SF}}$  eine größere Magnetfeldaufspaltung. Dadurch kann ein Resonanzweig zwischen  $\omega_1$  und  $\omega_{\text{SF}}$  besser detektiert werden.

Im Folgenden sollen die Resonanzen des  $\text{LiFePO}_4$  mit einem Zwei-Untergittermodell beschrieben werden. Das vorweggenommene und zusammengefasste Ergebnis der folgenden Diskussion lautet, dass eine physikalisch sinnvolle Anpassung der Anregungen in einem Zwei-Untergittermodell mit konstanter Austauschwechselwirkung und Anisotropie nicht möglich ist. Die Anisotropie-Konstanten  $C_i$  ( $i = 1, 2$ ) ergeben sich in einem Zwei-Untergittermodell als  $C_1 = -g_b \mu_B^2 D_a J_{\text{AF}} = 979(180) \text{ T}^2$  und  $C_2 = g_c \mu_B^2 (D_c - D_b) J_{\text{AF}} = 1544(300) \text{ T}^2$ . Dabei stellen  $D_a$ ,  $D_b$  die magnetokristallinen Anisotropien,  $J_{\text{AF}}$  die effektiven Austauschwechselwirkungen und  $\mathbf{g}$  den  $g$ -Tensor dar<sup>16</sup>. Die Nullfeldaufspaltungen  $\Delta$ , die aus den Anisotropie-Konstanten resultieren, besitzen die Werte  $\Delta_1 = \gamma \sqrt{C_1} \approx 880 \text{ GHz}$  und  $\Delta_2 = \gamma \sqrt{C_2} \approx 1100 \text{ GHz}$ . Diese Nullfeldaufspaltungen stimmen nicht mit den Literaturwerten  $\Delta_1 = 6 \text{ meV} = 1446 \text{ GHz}$  und  $\Delta_1 = 8,6 \text{ meV} = 2072 \text{ GHz}$  [209, 236] aus der inelastischen Neutronenstreuung überein. Sie sind viel kleiner. Die Unterschiede können durch verschiedene Ursachen wie beispielsweise Fluktuationen der magnetischen Momente bzw. Temperatureffekte oder ein zu einfaches Modell zustande kommen.

Das geordnete magnetische Moment hat einen großen Einfluss auf die Anregungen, da die Nullfeldaufspaltung proportional zur Untergitter-Magnetisierung ist. Aus dem  $g_b$ -Faktor der Curie-Weiss-Anpassung ergibt sich ein geordnetes Moment der Eisen-Spins von  $\mu_{\text{hT}} = 4,6(2) \mu_B$ . Dieses Moment bestätigt die im Punktladungsmodell berechneten geordneten Moment von  $\mu_{\text{cal}} = 4,67 \mu_B$  [236]. Diese berechneten Momente weichen jedoch stark von dem experimentell ermittelten geordneten magnetischen Moment aus Neutronenstreuungs-Experimenten  $\mu_{\text{exp}} = 4,09 \mu_B$  ab [173, 182]. Die Nullfeldaufspaltung muss somit um den Wert  $\mu_{\text{exp}}/\mu_{\text{hT}}$  korrigiert werden. Es folgt für die Nullfeldaufspaltungen  $\Delta'_1 \approx 771 \text{ GHz}$  und  $\Delta'_2 \approx 963 \text{ GHz}$ . Diese Abschätzungen verstärken den Unterschied zu den in inelastischer Neutronenstreuung gemessenen Nullfeldaufspaltungen weiter. Temperatureffekte haben den gleichen Einfluss auf die Nullfeldaufspaltungen, da mit steigender Temperatur die Untergittermagnetisierung abnimmt.

Zur Verbesserung der Berechnungen werden Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkungen in das Modell einbezogen. Die Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkungen in  $\text{LiFePO}_4$  sind im Vergleich mit der Anisotropie und den Austauschwechselwirkungen klein [209]. Die Verkipfung der Spins in  $c$ -Richtung durch diese Wechselwirkungen beträgt bei  $B = 0 \text{ T}$  lediglich  $\Theta = 1,4^\circ$ . Aus diesem Grund wurden sie bis jetzt vernachlässigt. Zur Berücksichtigung Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkungen wird der Term  $BB_{\text{DM}}$  zu dem Zwei-Untergittermodell hinzugefügt [177, 178, 241]. Für die Resonanz  $\omega_1$  ergibt sich dann

<sup>16</sup> In [145] wird für  $C_i = 2J_{\text{Af}}D_a$  angegeben. Da in der vorliegenden Arbeit ein anisotroper  $g$ -Faktor verwendet wird, muss dies bei der Berechnung der internen Felder berücksichtigt werden.

$$\omega_1 = \left( (gu_B)^2 (B^2 + BB_{\text{DM}}) + \frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2}{2} - \sqrt{2(gu_B)(B^2 + BB_{\text{DM}})(\Delta_1^2 + \Delta_2^2) + \left(\frac{\Delta_1^2 - \Delta_2^2}{2}\right)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.19)$$

mit  $B$  dem externen Magnetfeld,  $\Delta_i$  den Nullfeldaufspaltungen,  $g$  dem  $g$ -Faktor entlang der b-Achse und  $B_{\text{DM}}$  dem Parameter, der die Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung annähern soll. Ergebnisse der Anpassungen dieses Modells an die Messdaten zeigt die Abbildung 3.30. Es wurden verschiedene Parameter für das Modell gewählt. Die Anpassungen sind mit  $M1$  bis  $M4$  beschriftet. Die Parameter dieser Anpassungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst<sup>17</sup>.

	$g$	$B_{\text{DM}}$ (T)	$\Delta_1$ (GHz)	$\Delta_2$ (GHz)
$M1$	3,3(1)	0	1446	2072
$M2$	3,9(2)	-12,2(5)	1375(150)	2854(150)
$M3$	3,0(1)	0	1352(100)	4499(250)
$M4$	4,7(2)	-17,8(8)	1446	2072
$M5$	-	-	1600(50)	-

**Tabelle 3.2.:** Ergebnisse der Anpassungen von Gleichung 3.19 ( $M1$  bis  $M4$ ) und der Funktion  $\omega_1 = \Delta_1 \sqrt{1 - B/B_{\text{SF}}}$  an den Resonanzweig  $\omega_1$ , siehe Abbildung 3.19. Werte ohne Angabe eines Fehlerbereiches wurden bei der Anpassung festgesetzt.

Modell  $M1$  lässt bei der Anpassung nur einen  $g$ -Faktor als freien Parameter zu. Die Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkungen wurden auf Null gesetzt. Aus diesem Modell resultiert ein unrealistisch großer effektiver  $g$ -Faktor von  $g = 3,3(1)$ . Die Anpassungen  $M2$  und  $M4$ , in denen ein von Null verschiedener Dzyaloshinskii-Moriya Parameter zugelassen wurde, ergeben jeweils einen negativen Wert für  $B_{\text{DM}}$ . Negative Werte für  $B_{\text{DM}}$  sind in diesem Modell physikalisch nicht sinnvoll. Detailliertere numerische Rechnungen für einen Zwei-Untergitter Antiferromagneten mit Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkung von [193] zeigen ebenfalls ein anderes Verhalten als die hier beobachteten Resonanzmoden. Modell  $M4$  beschreibt die Resonanzlinie mit einer einfachen Wurzelabhängigkeit  $\omega_1 = \Delta_1 \sqrt{1 - B/B_{\text{SF}}}$ . Im Gegensatz zu den anderen Modellen liefert  $M4$  im Vergleich mit den Literaturwerten eine zu große Nullfeldaufspaltung. Keines der Modelle  $M1$  bis  $M5$  beschreibt somit die beobachteten Resonanzlinien in einer physikalisch sinnvollen Weise mit einem physikalisch plausiblen Spin für die Eisen-Ionen. Es kann somit angenommen werden, dass sich die Resonanzen nicht in einem Zwei-Untergittermodell beschreiben lassen und wie in [209]

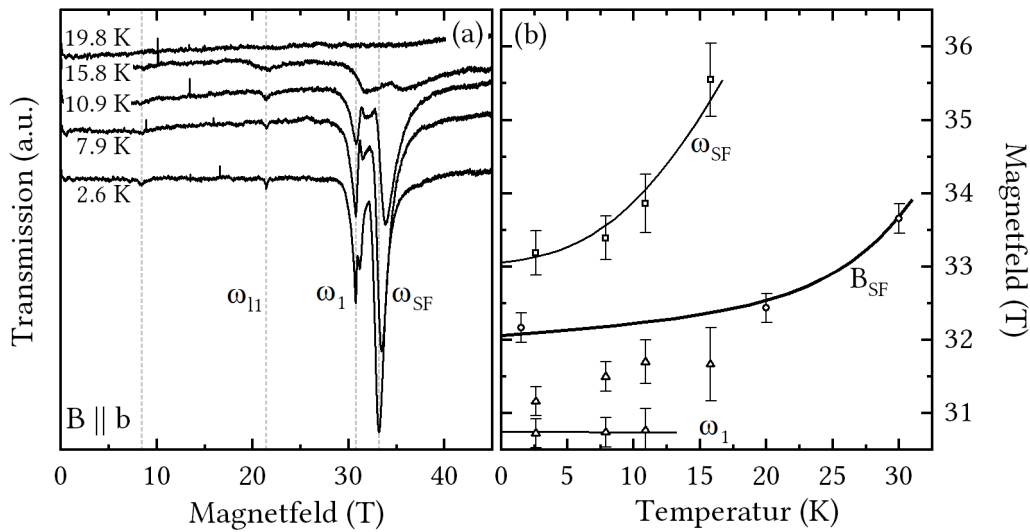
---

<sup>17</sup> Das verminderte magnetische Moment wurde in den Anpassungen der Resonanz  $\omega_1$  vernachlässigt, da dieser Parameter hier im effektiven  $g$ -Faktor absorbiert werden kann.



vorgeschlagen, das Modell auf vier Untergitter erweitert werden muss. Ein solches Modell kann zusätzliche Moden zwischen  $\omega_1$  und  $\omega_{\text{SF}}$  erklären, da man für ein solches Modell vier Resonanzmoden erwartet. Eine sinnvolle Anpassung eines solchen Modells an den Resonanzzweig ist mit den existierenden Daten allerdings nicht möglich. Für eine sinnvolle Anpassung müssen mehr Resonanzen und die Nullfeldaufspaltung gemessen werden. Diese sind in dem verwendeten Messaufbau nicht zugänglich.

Die Anpassung des Resonanzzweiges  $\omega_{\text{SF}}$  in einem Zwei-Untergittermodell ergibt eine Nullfeldaufspaltung  $\Delta_1 = 1209(48)$  GHz und einen  $g$ -Faktor von  $g = 2,70(5)$ . Der  $g$ -Faktor ist für  $\text{Fe}^{2+}$  sehr groß und somit physikalisch nicht sinnvoll.



**Abbildung 3.31.:** (a) Pulsfeld-Elektronenspinresonanz-Transmissionsspektren im Temperaturbereich von 2 K bis 20 K gemessen bei  $f = 348$  GHz. (b) Resonanzfelder  $\omega_1$ ,  $\omega_{\text{SF}}$  und Spin-Flop Feld  $B_{\text{SF}}$  als Funktion der Temperatur. Linien dienen der optischen Führung.

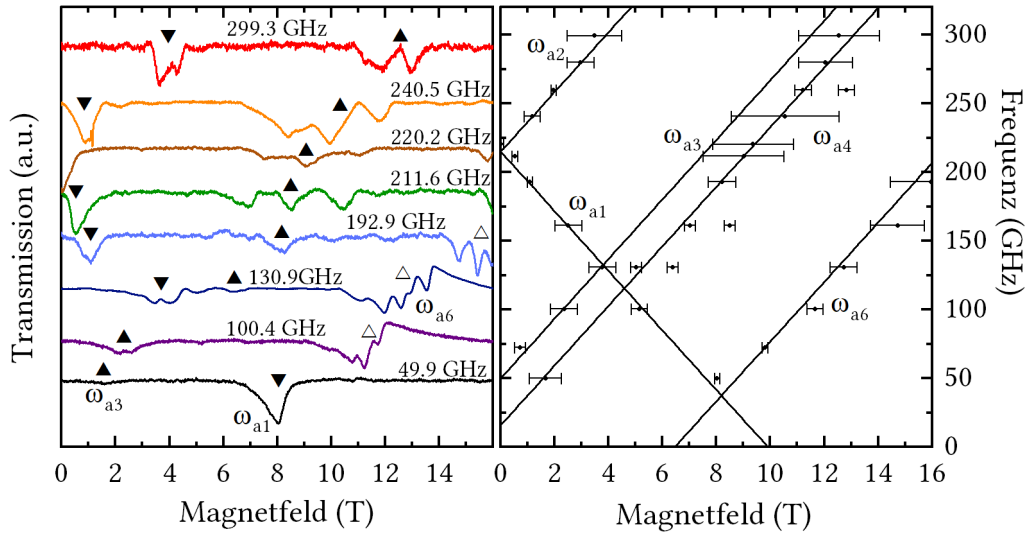
Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzen bei  $f = 348$  GHz im Bereich von 2,6 K bis 20 K ist in Abbildung 3.31a dargestellt. Das Spektrum bei  $T = 2,6$  K zeigt fünf Anomalien. Zwei sehr schwache Resonanzen besitzen Resonanzfelder von  $B = 8,4(2)$  T und  $B = 21,4(2)$  T. Die Resonanz bei  $B = 21,4$  T kann man dem Resonanzzweig  $\omega_{\text{l1}}$  zuordnen. Drei weitere Anomalien werden in der Nähe des Spin-Flop Feldes beobachtet. Alle Resonanzen verlieren mit steigender Temperatur an Intensität und verbreitern sich. Die Resonanzfelder bei  $B = 8,4(2)$  T und  $\omega_{\text{l1}}$  zeigen keine messbaren Änderungen mit steigender Temperatur. Sie wird allerdings ab  $T = 20$  K nicht mehr beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit der anderen Resonanzen sind in Abbildung 3.31b zusammengefasst.  $\omega_1$  weist keine signifikanten Verschiebungen bis  $T = 10,9$  K auf. Die Resonanz  $\omega_1$  verbreitert sich mit der Temperatur so stark, dass sie bei  $T = 19,8$  K nicht mehr als individuelle Resonanz beobachtet wird. Die Resonanz  $\omega_{\text{SF}}$  verschiebt sich hingegen mit steigender Temperatur deutlich zu größeren Magnetfeldern. Dieses Verhalten erwartet man in einem Molekularfeldmodell mit konstan-

ter magnetokristalliner Anisotropie und konstanten Austauschwechselwirkungen nicht. Mit einer Verkleinerung der Untergittermagnetisierung, wie es mit steigender Temperatur erwartet wird, kommt es typischerweise zu einer Verschiebung der Spin-Flop Mode zu kleineren Magnetfeldern. Eine Verschiebung zu höheren Magnetfeldern deutet auf eine temperaturabhängige Anisotropie hin [53].

Die starke Verbreiterung der Resonanzen mit der Temperatur deutet auf schnellere Relaxation oder starke Fluktuationen hin. Die Verbreiterung kann ebenfalls der Grund dafür sein, dass die Resonanzen oberhalb von  $T = 20$  K, aber weit unterhalb der Néel-Temperatur von  $T_N(B = 32 \text{ T}) \approx 38$  K, nicht mehr beobachtbar sind. Die Abwesenheit von beobachtbaren Resonanzen oberhalb der Néel-Temperatur bis  $f = 700$  GHz deutet ebenfalls auf starke Fluktuationen oder schnelle Relaxation in der paramagnetischen Phase hin. Es ist ebenfalls ein Szenario mit einer größeren magnetokristallinen Anisotropie als in der antiferromagnetischen Phase denkbar. Eine größere Anisotropie würde die Nullfeldaufspaltung zu größeren Frequenzen verschieben, die außerhalb des Messbereiches liegen.

Sehr breite Resonanzen werden auch in inelastischen Neutronenstreuungs-Experimenten beobachtet. In [236] wurde eine Resonanzbreite von  $1 \text{ meV} = 241 \text{ GHz}$  bei  $T = 35 \text{ K}$  gemessen. Dies entspricht mit einem  $g$ -Faktor von  $g = 2$  einer Breite von  $9 \text{ T}$  in einem Elektronenspinresonanz-Spektrum. Solch eine breite Resonanz ist in Elektronenspinresonanz-Messungen in gepulsten Magnetfeldern nicht auflösbar.

### 3.4.5. Elektronenspinresonanz in statischen Magnetfeldern



**Abbildung 3.32.:** (a) Exemplarische Elektronenspinresonanz-Transmissionspektren gemessen in statischen externen Magnetfeldern mit  $B||a$  bei  $T = 2 \text{ K}$  und im Frequenzbereich von  $50 \text{ GHz}$  bis  $300 \text{ GHz}$ . Die Resonanzfelder sind mit Dreiecken markiert. (b) Frequenz-Magnetfeld-Diagramm der Resonanzfelder mit  $B||a$  bei  $T = 2 \text{ K}$

Zur Untersuchung der Resonanzen bei Feldern  $B \leq 16 \text{ T}$  wurden Elektronenspinresonanz-Experimente in quasi-statischen Feldern durchgeführt. Der Ursprung bzw. die Zuordnung dieser Resonanzen wird in Kapitel 3.4.7 diskutiert. Exemplarische Spektren dieser Messungen bei  $T = 2 \text{ K}$  im Bereich von 50 GHz bis 300 GHz mit  $B||a$  sind in Abbildung 3.4.7a dargestellt. Die Spektren weisen deutliche Walker Moden [66, 83, 222]<sup>18</sup> und Phasenmischung auf. Die Walker Moden werden in der folgenden Analyse je zu einer Resonanz zusammengefasst. Die Phasenmischungen der Resonanzen konnten nur teilweise korrigiert werden.

Das Transmissionsspektrum bei  $f = 50 \text{ GHz}$  zeigt zwei Resonanzen,  $\omega_{a1}$  und  $\omega_{a3}$ . Die Resonanz  $\omega_{a1}$  bei  $B = 8 \text{ T}$  besitzt eine große Intensität. Die Resonanz  $\omega_{a3}$  ist deutlich schwächer und befindet sich bei  $B = 2 \text{ T}$ . Die Resonanz  $\omega_{a3}$  verschiebt sich mit steigender Frequenz zu größeren und die Resonanz  $\omega_{a1}$  zu kleineren Magnetfeldern. Die Transmissionsspektren bei höheren Frequenzen weisen eine weitere Resonanz bei großen Magnetfeldern  $B \geq 9 \text{ T}$  auf. Diese Resonanz  $\omega_{a6}$  verschiebt sich mit steigender Frequenz ebenfalls zu größeren Magnetfeldern. Die Transmissionsspektren ab  $f \approx 210 \text{ GHz}$  zeigen eine weitere Resonanz  $\omega_{a2}$ , die sich ebenfalls mit steigender Frequenz zu größeren Magnetfeldern verschiebt. Ab  $f \approx 210 \text{ GHz}$  wird  $\omega_{a1}$  nicht mehr beobachtet.

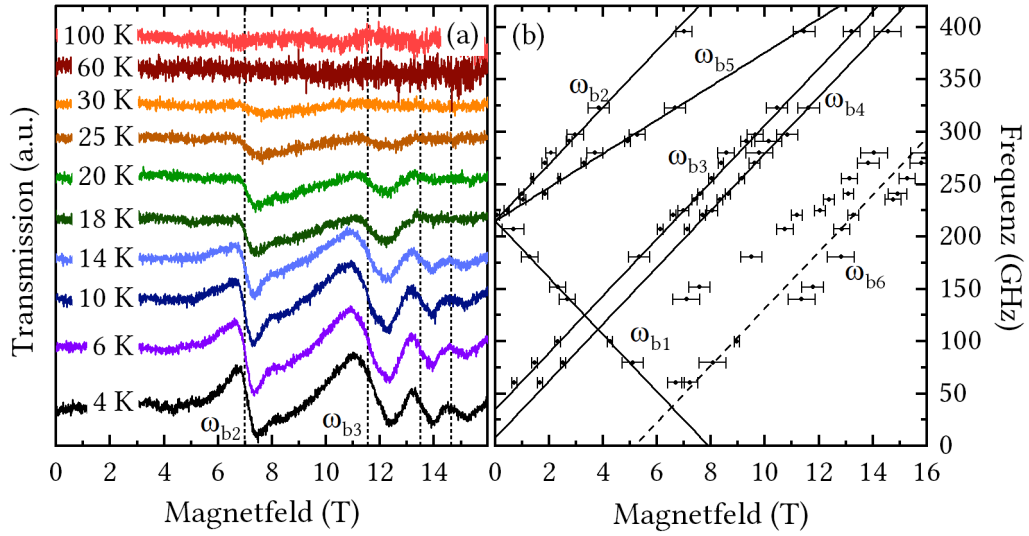
Das aus den Resonanzfeldern resultierende Magnetfeld-Frequenz-Diagramm ist in Abbildung 3.4.7b dargestellt. Die Resonanzen  $\omega_{a1}$  und  $\omega_{a2}$  bilden zwei lineare Resonanzzweige mit einer Nullfeldaufspaltung von  $\Delta_{1,2} = 215(5) \text{ GHz}$  und einem  $g$ -Faktor von  $g_{1,2} = 1,55(10)$ . Eine lineare Anpassung des Resonanzzweiges  $\omega_{a6}$  liefert ebenfalls einen  $g$ -Faktor von  $g_6 = 1,55(20)$  und eine extrapolierte Nullfeldaufspaltung von  $\Delta_6 = -140(10) \text{ GHz}$ . Der Resonanzweig  $\omega_{a3}$  weist kein eindeutiges Verhalten auf. Lineare Funktionen mit  $g_{3,4} = 1,55$ ,  $\Delta_3 = 50 \text{ GHz}$  und  $\Delta_4 = 16 \text{ GHz}$  wurden zum Vergleich in die Abbildung eingezeichnet.

Die Transmissionsspektren mit  $B||b$ , dargestellt in Abbildung 3.4.7a, lassen keine Walker Moden erkennen, da eine keilförmige Probe zur Verfügung stand. Das Transmissionsspektrum bei  $f = 396 \text{ GHz}$  und  $T = 4 \text{ K}$  zeigt vier stark phasengemischte Resonanzen<sup>19</sup>. Die Intensität der Resonanzen nimmt mit steigender Temperatur stark ab und die Resonanzfelder zeigen keine signifikanten Verschiebungen. Die Resonanzen werden ab  $T > 30 \text{ K}$  nicht mehr beobachtet.

Das zugehörige Magnetfeld-Frequenz-Diagramm bei  $T = 2 \text{ K}$  mit  $B||b$  ist in Abbildung 3.4.7b dargestellt. Die Resonanzzweige  $\omega_{b1}$ ,  $\omega_{b2}$  und  $\omega_{b5}$  besitzen eine Nullfeldaufspaltung von  $\Delta_{1,2,5} = 215(5) \text{ GHz}$ . Die Steigung dieser Resonanzen entspricht  $g$ -Faktoren von  $g_{1,2} = 1,94(2)$  und  $g_5 = 1,15(10)$ . Zwei weitere Resonanzzweige mit Nullfeldaufspaltungen

<sup>18</sup> Zur Vermeidung dieser multiplen Resonanzen können keilförmige Proben angefertigt werden. Es stand jedoch keine Probe für eine solche Präparation zur Verfügung.

<sup>19</sup> Eine Phasenentmischung war nicht möglich, da die gemessene Phase ein zu kleines Signal-Rausch-Verhältnis aufweist. Zur Bestimmung der Transmission könnte man die Kramers-Kronig-Beziehungen nutzen. Der Hintergrund erlaubt allerdings keine verlässlichen Analyse.

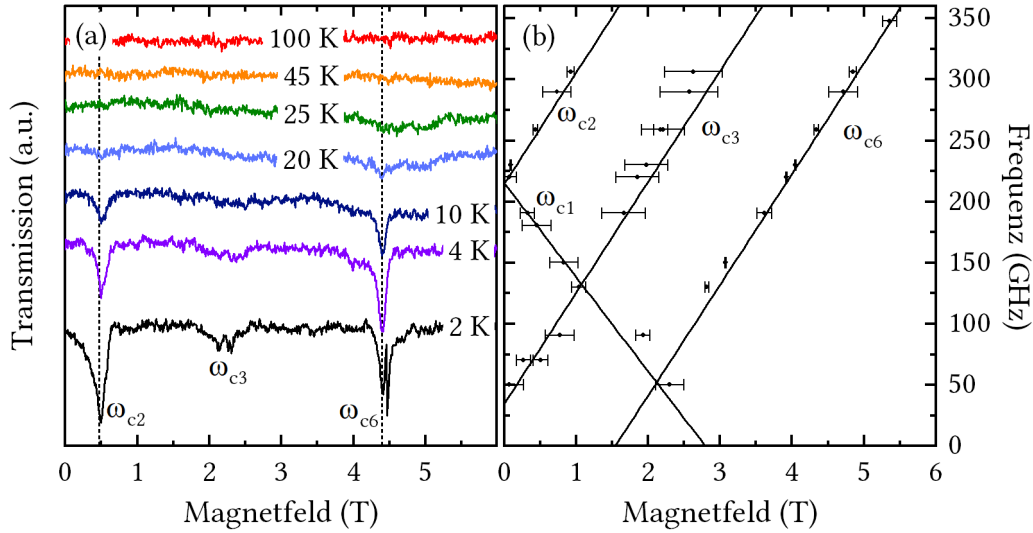


**Abbildung 3.33.:** (a) Exemplarische Elektronenspinresonanz-Transmissionspektren gemessen in statischen externen Magnetfeldern mit  $B||b$  bei Temperaturen von 4 K bis 100 K und bei  $f = 396$  GHz. Vertikale gestrichelte Linien zeigen die Resonanzfelder bei  $T = 4$  K an. Die Resonanzfelder wurden aus Vergleichen der gemessenen Transmission und der Phase ermittelt. (b) Frequenz-Magnetfeld-Diagramm für Magnetfelder  $B||b$ .

$\Delta_{b3} = 35$  GHz und  $\Delta_{b4} = 8$  GHz besitzen einen  $g$ -Faktor von  $g_{3,4} = 1,94(80)$ . Die Resonanzzweige bei hohen Magnetfeldern weisen keinen eindeutigen Verlauf auf. Zum Vergleich dieser Resonanzen mit den Resonanzzweigen der anderen Orientierungen wurde eine Linie mit  $\Delta_6 = -140$  GHz und  $g_6 = 1,94$  in das Diagramm eingezeichnet.

Transmissionsspektren bei  $f = 266$  GHz mit  $B||c$  und im Temperaturbereich von 2 K bis 100 K sind in Abbildung 3.4.7a dargestellt. Das Spektrum bei  $T = 2$  K zeigt zwei intensive und eine schwache Resonanz. Die intensiven Resonanzen  $\omega_{c1}$  und  $\omega_{c6}$  liegen bei  $B = 0,5$  T und  $B = 4,5$  T<sup>20</sup>. Die schwache Resonanz liegt bei einem Magnetfeld von  $B = 2,2$  T. Die Resonanzen verlieren mit steigender Temperatur an Intensität. Die Resonanzfelder weisen, wie für die anderen Orientierungen, keine Magnetfeldabhängigkeit auf.

Eine Zusammenfassung der Resonanzen bei  $T = 2$  K ist in Abbildung 3.4.7b dargestellt. Das Magnetfeld-Frequenz Diagramm zeigt vier Resonanzzweige, die generell denen der anderen Feldrichtungen ähneln. Diese Resonanzzweige besitzen jedoch eine deutlich größere Steigung, die in  $g$ -Faktoren von  $g_{1,3,6} = 6,5(3)$  und  $g_2 = 5,5(1)$  resultiert. Aus dem Magnetfeld-Frequenz Diagramm ergeben sich weiterhin die Nullfeldaufspaltungen  $\Delta_{1,2} = 215(8)$  GHz,  $\Delta_3 = 35(3)$  GHz und  $\Delta_{c6} = -140(5)$  GHz.



**Abbildung 3.34.:** (a) Exemplarische Elektronenspinresonanz-Transmissionspektren gemessen in statischen externen Magnetfeldern mit  $B||c$  bei Temperaturen von 2 K bis 100 K und bei  $f = 266$  GHz. Vertikale gestrichelte Linien zeigen die Resonanzfelder bei  $T = 4$  K an. Die Resonanzfelder wurden aus Vergleichen der gemessenen Transmission und der Phase ermittelt. (b) Frequenz-Magnetfeld-Diagramm für Magnetfelder  $B||c$ .

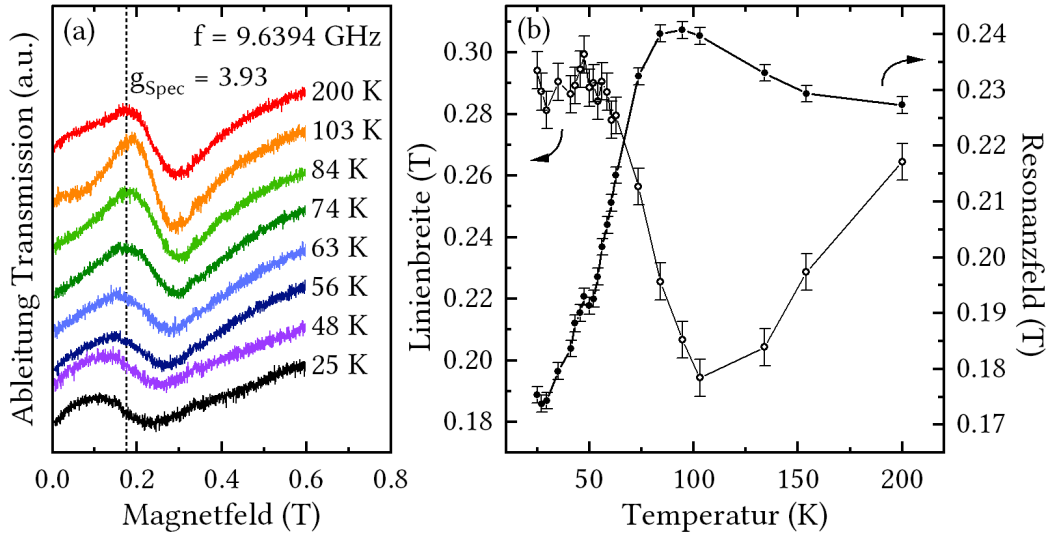
### 3.4.6. Elektronenspinresonanz bei X-Band Frequenzen

Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzen wurde detailliert mit Elektronenspinresonanz-Messungen bei X-Band Frequenzen mit  $B||b$  untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 3.35a dargestellt. Die Spektren zeigen eine breite lorentzförmige Resonanz bei kleinen Magnetfeldern. Die Resonanz weist bei  $T = 25$  K ein Resonanzfeld von  $B = 0,1753(5)$  T auf. Dieses Resonanzfeld entspricht einem spektroskopischen  $g$ -Faktor von  $g = 3,93(8)$ . Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Resonanz zu höheren Magnetfeldern. Die Intensität und die Linienbreite der Resonanz nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur ab. Bei hohen Temperaturen kehrt sich der Trend um und die Intensität und die Linienbreite steigen wieder an.

Zur Quantifizierung der Resultate wurde an die Daten eine Lorentzkurve mit einem linearen Untergrund<sup>21</sup> angepasst. Die aus den Anpassungen resultierenden Resonanzfelder und Linienbreiten sind in Abbildung 3.35b in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Das Resonanzfeld steigt mit der Temperatur an, bis es bei  $T \approx 95$  K sein Maximum von  $B = 0,2470(3)$  T erreicht. Dieses Resonanzfeld entspricht einem spektroskopischen  $g$ -Faktor von  $g = 2,86(5)$ . Bei hohen Temperaturen fällt das Resonanzfeld über den gemessenen Bereich stetig ab. Die Linienbreite nimmt bei tiefen Temperaturen  $T \leq 65$  K einen konstanten

<sup>20</sup> Das Erscheinen der Resonanz  $\omega_{c6}$  als Doppelpeak ist ein Artefakt der Messung, hervorgerufen durch einen Intensitätssprung des MVNA.

<sup>21</sup> Als Untergrund wurde die Funktion  $x_1 + x_2 B$  verwendet, mit  $x_1$  und  $x_2$  den Anpassungsparametern des Untergrundes.



**Abbildung 3.35.:** (a) X-Band Elektronenspinresonanz-Spektren von  $\text{LiFePO}_4$  in externen Magnetfeldern  $B||b$  bei Temperaturen von 25 K bis 200 K. Die gestrichelte vertikale Linie markiert das Resonanzfeld, das einem  $g$ -Faktor von  $g = 3,95$  entspricht. (b) Resonanzfelder und Linienbreiten der Resonanzen aus (a) als Funktion der Temperatur.

Wert von  $\gamma \approx 0,29$  T an. Ab  $T \approx 63$  K nimmt die Linienbreite ab, bis sie bei  $T \approx 100$  K ihr Minimum erreicht. Bei hohen Temperaturen steigt sie stetig bis zur höchsten gemessenen Temperatur an.

Diese hohen effektiven  $g$ -Faktoren sind typisch für oktaedrisch koordinierte  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen [2, 111, 127, 128]. Die X-Band Resonanz wird dem Resonanzweig  $\omega_{b4}$  zugeordnet. Die Linienbreiten der Hochfrequenz- und X-Band Messungen bestätigen dies, da die Spektren beider Messungen eine Linienbreite der Resonanz von  $\Delta B \approx 0,25$  T aufzeigen. Folgt der Resonanzweig  $\omega_{b4}$  einem linearen Verhalten, ergibt sich eine Resonanz bei X-Band Frequenzen bei  $B = 0,07$  T. Die X-Band Spektren weisen jedoch keine Resonanz bei  $B = 0,07$  T auf. Aus diesem Grund wird angenommen, dass  $\omega_{b4}$  bei kleinen Frequenzen ein gekrümmtes Verhalten aufweist.

### 3.4.7. Substitutionsdefekte, Anregungen höherer Energieniveaus und Eisenoxid-Fremdphasen

Die Elektronenspinresonanz zeigt somit einen stark anisotropen  $g$ -Faktor für die Messungen in quasi-statischen Feldern. Für  $B||a$  wurde ein  $g$ -Faktor von  $g = 1,55$  für die beobachteten Resonanzweige  $\omega_{1,2,6}$  bestimmt. Für die  $B||a$  weisen die Resonanzweige  $g$ -Faktoren von  $g = 1,94$  ( $\omega_{1,2}$ ) und  $g = 1,15$  ( $\omega_5$ ) auf und für  $B||c$  zeigen sich sehr hohe  $g$ -Faktoren von  $g = 6,5$  ( $\omega_{1,3,6}$ ) und  $g = 5,5$  ( $\omega_2$ ). Ein stark anisotropes Verhalten wird ebenfalls in den Curie-Weiss-artigen Anstiegen unterhalb der Néel-Temperatur  $T_N$  (siehe Abbildung 3.23) beobachtet. Der größte Anstieg wird dabei mit  $B||c$  beobachtet. Die Rechtskrümmung der

Magnetisierung (siehe Abbildung 3.26b) ist auch für  $B||c$  am stärksten<sup>22</sup>. Die Anregungen bei kleinen Energien, das Curie-Weiss-artige Verhalten und die Rechtskrümmung der Magnetisierung sind typisch für freie, bzw. quasi freie Momente. Zusammen mit der starken Anisotropie in  $c$ -Richtung liegt somit nahe, dass die Anregungen in quasi-statischen Feldern, die Curie-Weiss-artigen Anstiege und die Rechtskrümmung der Magnetisierung einen gemeinsamen Ursprung besitzen. Die Dotierungsserie  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  [147] liefert weitere Hinweise auf den Ursprung dieser magnetischen Momente. Das Material  $\text{LiMnPO}_4$  ( $x = 0$ ) weist kleine Curie-Weiss-artige Anstiege unterhalb der Néel-Temperatur auf. Die Curie-Weiss-artigen Anstiege zeigen jedoch ein isotropes Verhalten für die kristallografischen Hauptachsen. Mit steigender Eisendotierung ( $x \geq 0$ ) ändert sich das Verhalten der statischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen. Die Suszeptibilität bekommt das achsenabhängige Curie-Weiss-artigen Verhalten unterhalb der Néel-Temperatur [147]. Die anisotropen Curie-Weiss-artigen Anomalien können somit quasi-freien Eisenionen zugeordnet werden.

Eine Curie-Weiss-Anpassung mit  $g_{\text{ESR}} = 6,5$  und  $S_{\text{Fe}^{2+}} = 2$  der statische Suszeptibilität bei  $T < T_N$  und  $B||c$  ergibt, dass 0,09 Eisen-Spins pro Einheitszelle die Anomalie verursachen. Der für die Anpassung angenommene effektive  $g$ -Faktor von  $g = 6,5$  entspricht dem  $g$ -Faktor der Resonanzen  $\omega_{1,3,6}$  ( $B||c$ ). Mit der Annahme, dass diese 0,09 Eisen-Spins pro Einheitszelle quasi-freie Momente sind, ergibt sich, dass circa 2,9(5) % der Eisen-Momente des  $\text{LiFePO}_4$  nicht mit den anderen Eisen-Momenten antiferromagnetisch ordnen. Die starke  $g$ -Faktor Anisotropie dieser Momente zeigt jedoch, dass die Momente mit dem Kristallgitter verbunden sind. Eine Fremdphase dieser Größenordnung wird ausgeschlossen, da Röntgendiffraktometrie-Experimente eine Fremdphase mit einem Anteil von 2,9(5) % aufgezeigt hätten. Bei den Defekten handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Substitutionseffekte, genauer gesagt  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen, die sich auf den Li-Plätzen des  $\text{LiFePO}_4$  befinden. Diesen Prozess wird als *Antisite Disorder* bezeichnet. Substitutionsdefekte in  $\text{LiFePO}_4$  entstehen, da Lithiumionen und Eisenionen einen sehr ähnlichen Ionenradius aufweisen und somit einen Platztausch ermöglichen [147]. Mittels Röntgenstreuungs-Experimenten [147] wurde abgeschätzt, dass bei Raumtemperatur circa 2,6(2) % der Eisenionen Lithium Plätze einnehmen. Dieser Wert passt gut zu den ermittelten 2,9(5) % quasi-freien Momenten. Dies bestätigt die Substitutionseffekte als Ursprung der quasi-freien Momente.

Die Eisen-Ionen auf den Lithium-Plätzen sind oktaedrisch mit Sauerstoff koordiniert. Das Ligandenfeld weist nur geringe Verzerrungen zu einem perfekten Oktaeder<sup>23</sup> auf [147]. Elektronenspinresonanz-Spektren von  $\text{Fe}^{2+}$  Komplexen im oktaedrischen Kristallfeld zeigen tatsächlich eine starke Ähnlichkeit mit hier ermittelten Spektren (siehe Abbildung „), wie beispielsweise  $\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{SCN})_2$  [111]. Eine leichte Verzerrung des Kristallfeldes resultiert

<sup>22</sup> Die Rechtskrümmung der Magnetisierung ist typisch für die Ausrichtung von paramagnetischen Momenten im Magnetfeld.

<sup>23</sup> Die Winkel zwischen O–Fe–O betragen  $\alpha = 180^\circ$ . Der Abstand zwischen dem Eisen-Ion und den Sauerstoff-Ionen variiert nur gering zwischen 2,00 Å und 2,18 Å [147].



außerdem in einem spektroskopischen  $g$ -Faktor von 3 bis 3,6 in X-Band Elektronenspinresonanz-Spektren [2]. Dies zeigt dass der Ursprung der X-Band Resonanzen ebenfalls die quasi-freie  $\text{Fe}^{2+}$ -Momente sein könnten. Eine Erklärung für den großen effektiven  $g$ -Faktor in der c-Achse von  $g \approx 6,5$  liefert die Kristallfeldumgebung allerdings nicht.

Das Verhalten der X-Band Resonanzen spiegelt somit das Verhalten des Kristallfeldes der Li-Positionen und unterhalb von  $T_N = 50 \text{ K}$  die antiferromagnetische Ordnung wieder. Die Abnahme der Linienbreite bei  $T = 60 \text{ K}$  zeigt eine schnellere Relaxation der Eisen-Spins bei hohen Temperaturen. Die Lithium-Kernspinresonanz zeigt ein umgekehrtes Verhalten [7].

Die Temperaturabhängigkeit der linearen Resonanzlinie  $\omega_{11}$  (siehe Abbildung 3.30) aus den Pulsfeld-Elektronenspinresonanz-Messungen zeigt mit steigender Temperatur eine Intensitätsabnahme (siehe Abbildung 3.31). Es wird somit geschlussfolgert, dass  $\omega_{11}$  eine Grundzustandsanregungen ist. Die Resonanzen gemessen in statischen Feldern (siehe Abbildung 3.4.7 und 3.4.7) verlieren ebenfalls mit steigender Temperatur an Intensität und sind somit auch Grundzustandsanregungen. Besitzen all diese Anregungen denselben Ursprung (quasi-freie  $\text{Fe}^{2+}$ -Momente), dann muss der Grundzustand des  $S = 2$  Spins der  $|S = 2, m_s = \pm 1\rangle$  sein. Von den anderen Zuständen des Spins  $S = 2$  können jeweils nur zwei magnetische Dipolübergänge stattfinden, die bei  $B = 0$  entartet sind. Es können daher die Nullfeldaufspaltungen  $\Delta = 926 \text{ GHz}$  der Anregung  $\omega_{11}$  und  $\Delta = 215 \text{ GHz}$  der Anregungen in statischen Feldern nur mit  $|S = 2, m_s = \pm 1\rangle$  als Grundzustand reproduziert werden. Die Resonanzen in statischen Feldern können in diesem Fall dem Übergang in den ersten angeregten Zustand  $|S = 2, m_s = \pm 2\rangle$  zugeordnet werden. Die Anregungen des Grundzustandes in den Zustand  $|S = 2, m_s = 0\rangle$  geben den Resonanzweig  $\omega_{11}$  wieder. Diese Konstellation der Energieniveaus ist nur in einem sehr starken Kristallfeld möglich. Ein solches Kristallfeld resultiert in stark gekrümmten Resonanzmoden für mindestens eine Kristallrichtung. Eine solche Krümmung wird nicht beobachtet. Mit den Energieniveaus kann die Zustandssumme berechnet werden. Die aus der Zustandssumme abgeleiteten Suszeptibilitäten und Magnetisierungen beschreiben weder die Curie-Weiss-artigen Anstiege, noch die Rechtskrümmung der Magnetisierung. Als Ursprung der Resonanzlinie  $\omega_{11}$  werden somit die quasi-freien  $\text{Fe}^{2+}$  Momente ausgeschlossen.

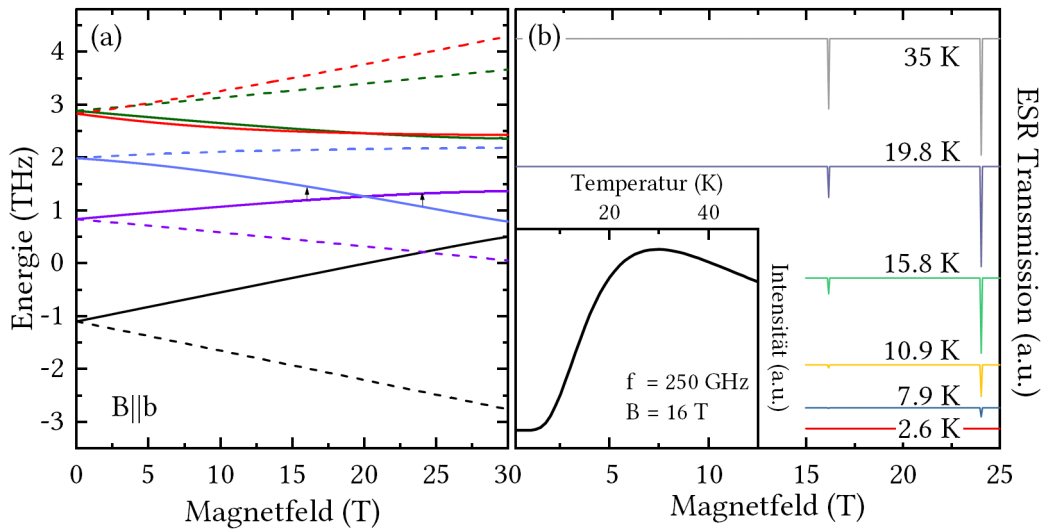
In Neutronenstreuungs-Experimenten [236] wurden Anregungen bei  $\Delta \approx 4,5 \text{ meV} = 1080 \text{ GHz}$ <sup>24</sup> unterhalb der Anregungslücke der antiferromagnetischen Resonanzen beobachtet. Diese Anregungen interpretiert [236] als Übergänge zwischen thermisch angeregten Eisen-Ionen an den  $\text{LiFePo}_4$  Eisen-Plätzen. Diese Anregungen besitzen eine ähnliche Nullfeldaufspaltung wie die Resonanz  $\omega_{11}$ . Die Temperaturabhängigkeit der Resonanz  $\omega_{11}$  schließt Anregungen höherer Energieniveaus von Eisen-Spins als Ursprung der Resonanz aus. Die Intensität von  $\omega_{11}$  ist bei  $2 \text{ K}$  am größten und somit eine Grundzustandsanregung. Dennoch stellt sich die Frage, warum eine solche Anregung aus [236] nicht in den Elekt-

---

<sup>24</sup> In der paramagnetischen Phase wurde die Anregung bei  $\Delta \approx 4 \text{ meV} = 967 \text{ GHz}$  beobachtet.



ronenspinresonanz-Spektren beobachtet wurde. Die Anregung in Neutronenstreuungs-Experimenten bei  $\Delta \approx 4,5 \text{ meV}$  entspricht nach [236] einem Übergang von  $(0.97 |m_s = 1\rangle + 0.25 |m_s = -1\rangle)$  nach  $(0.80 |m_s = 0\rangle + 0.60 |m_s = -2\rangle)$ . Die antiferromagnetische Ordnung wird mit einem internen Feld von  $B_{\text{eff}} = B_{\text{int}} = 32 \text{ T}$  berücksichtigt<sup>25</sup> [236]. Eine Erweiterung dieses Modells für  $B \neq 0$  ergibt das Energielevel-Diagramm 3.36. Für die Berechnungen wurde ein bis zum Spin-Flop konstantes internes Magnetfeld für  $B||b$  angenommen. Es wurde weiterhin vorausgesetzt, dass sich das effektive Magnetfeld des einen Untergitters  $\uparrow$  erhöht  $B_{\text{eff}} = B_{\text{int}} + B_{\text{ext}}$  und das des zweiten Untergitters  $\downarrow$  verringert  $B_{\text{eff}} = B_{\text{int}} - B_{\text{ext}}$ .



**Abbildung 3.36.:** (a) Energielevel-Diagramm möglicher Übergänge zwischen thermisch angeregten Spins für die beiden antiferromagnetischen Untergitter. Durchgezogene Linien zeigen die Energielevel der Spins des ersten Untergitters  $\uparrow$  und gestrichelte Linien die des zweiten Untergitters  $\downarrow$  mit  $B||b$ . Schwarze Pfeile zeigen die erlaubten Übergänge bei  $f = 250 \text{ GHz}$ . (b) Berechnete Transmissionsspektren mit einer willkürlich gewählten Linienbreite. Einschub stellt die berechnete Abhängigkeit der Intensität der Resonanz bei  $B = 16 \text{ T}$  mit der Temperatur dar.

Das Energielevel-Diagramm zeigt, dass die möglichen Übergänge der Spins des Untergitters  $\uparrow$  außerhalb des untersuchten Frequenzbereiches liegen. Die Energieniveaus der Spins des Untergitters  $\downarrow$  weisen jedoch ein Schließen der Anregungslücke bei hohen Magnetfeldern um  $B = 20 \text{ T}$  auf.

Die aus dem Energielevel-Diagramm berechneten Transmissions-Spektren sind in Abbildung 3.36b dargestellt. Für die Berechnung der Spektren wurde eine willkürliche Linienbreite verwendet. Die berechnete Temperaturabhängigkeit der Intensität der Resonanz bei  $B = 24 \text{ T}$  ist im Einschub der Abbildung 3.36b dargestellt. Die maximale Intensität wird bei  $T = 30 \text{ K}$  erreicht. Die experimentellen Transmissionsspektren der Elektronenspinresonanz

<sup>25</sup> Dieses interne Magnetfeld wirkt wie ein externen Magnetfeld auf die Spinzustände.

zeigen keinen Hinweis auf einen solchen Übergang mit dieser Intensitätsentwicklung (siehe Abbildung 3.30). Eine Erklärung könnte sein, dass die Linienbreiten der berechneten Anregungen zu breit für eine Detektion in der Elektronenspinresonanz sind. Die beobachteten starken Verbreiterungen der antiferromagnetischen Resonanzen mit steigender Temperatur unterstützen diese Erklärung, da aus einer Vergrößerung der Linienbreite von Übergängen des Grundzustandes verbreiterte Resonanzen höherer Anregungen folgen.

Im Folgenden Abschnitt wird auf mögliche Eisenoxid Verunreinigungen eingegangen, die Ursache der Resonanzen  $\omega_{11}$  sein könnten. Mögliche Eisenoxid Verunreinigungen, die bei der Synthese des  $\text{LiFePO}_4$  entstehen können, sind Wüstit ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ), Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Die Verbindungen  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  und  $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  weisen eine geringe Stabilität auf. Daher wird die Existenz dieser Fremdphasen ausgeschlossen. Das  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  besitzt einen Übergang von einer antiferromagnetischen Phase bei tiefen Temperaturen zu einer ferromagnetischen Phase bei  $T \approx 100\text{ K}$  [59, 60]. Dieser Übergang wird in den Magnetisierungs-Messungen nicht beobachtet<sup>26</sup>, sodass  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ebenfalls als Fremdphase ausgeschlossen werden kann.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ordnet ferromagnetisch mit einer sehr hohen Curie Temperatur [3]. Da die Magnetisierungs-Messungen keine Hysterese zeigen, kann eine ferromagnetische  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Fremdphase ebenfalls ausgeschlossen werden. In  $\text{FeO}$  kommt es unterhalb von  $T \approx 200\text{ K}$  zu ferromagnetischer Ordnung [89, 90] und für  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kommt es bei  $T \approx 255\text{ K}$  zu einem Morin Übergang [154, 156]. Die gemessenen Suszeptibilitäten zeigen in diesen Bereichen keine Anomalien.  $\text{FeO}$  und  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  werden somit ebenfalls als Fremdphasen ausgeschlossen. Für  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zeigt die Literatur einen Phasenübergang bei  $T \approx 200\text{ K}$  und die Magnetisierung unterhalb der Ordnungstemperatur weist für  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  eine starke Hysterese auf [50].  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  kann somit als Verunreinigung auch ausgeschlossen werden.

Die aus der Literatur zu erwartenden Nullfeldaufspaltungen für verschiedene Eisenoxide sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

	$\Delta$ (GHz)	a
FeO	140	[112, 113]
$\text{Fe}_{1-x}\text{O}$	140, 230, 450, 660, 800, 960, 1110	[113]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	210	[22, 23, 142]

**Tabelle 3.3.:** Nullfeldaufspaltungen der antiferromagnetischen Resonanzzweige verschiedener Eisenoxide.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  weisen ferromagnetische Resonanzen ohne eine signifikante Nullfeldaufspaltung auf. Insgesamt können Eisenoxide somit als Ursprung der Resonanz  $\omega_{11}$  ausgeschlossen werden. Der Ursprung der Resonanz  $\omega_{11}$  muss somit in anderen magnetischen Verunreinigungen begründet sein.

<sup>26</sup> Eine entsprechende Fremdphase wäre ab einem Massenanteil von  $\geq 0,1\%$  beobachtbar.

### 3.4.8. Zusammenfassung und Diskussion

Das magnetische Phasendiagramm des LiFePO<sub>4</sub> wurde aus Magnetisierungs-Messungen erstellt. Es zeigt die Ausbildung einer antiferromagnetischen Phase unterhalb von  $T_N = 50,0(5)$  K. Magnetfelder  $B||b$  führen zu einer deutlichen Unterdrückung der antiferromagnetischen Phase. Bei einem Magnetfeld von  $B_{SF}(T = 1,5 \text{ K}) = 32,0(1)$  T zeigt die Magnetisierung einen Sprung von  $\Delta M = 1,39(3) \mu_B$ , der typisch für einen Spin-Flop Übergang ist. Das kritische Magnetfeld des Spin-Flop Überganges zeigt eine nur geringe Temperaturabhängigkeit. Das bedeutet, die Entropieänderungen  $\Delta S$  sind im Vergleich zu  $\Delta M$  gering<sup>27</sup>. Bei  $T = 1,5$  K zeigt sich bei  $B_C = 29,5(4)$  T eine zusätzliche Anomalie. Externe Magnetfelder in der Ebene  $B \perp b$  haben bis  $B = 15$  T nahezu keine Effekte auf die Phasengrenze zwischen paramagnetischer und antiferromagnetischer Phase.

Ein Zwei-Untergitter Heisenberg-Modell mit einer makrokristallinen Anisotropie ergibt die Sättigungsfelder bei  $T = 0$  K für  $B||a$  von  $B_{Sat,a} = 85(5)$  T, für  $B||b$  von  $B_{Sat,b} = 65(2)$  T und für  $B||c$  von  $B_{Sat,c} = 100(8)$  T. Zur Anpassung des Modells wurde das Spin-Flop Feld und die Steigung der Magnetisierungen verwendet. Das Modell ergibt ebenfalls die magnetokristallinen Anisotropien von  $D_b = -0,53(4)$  meV und  $D_c = 0,44(8)$  meV sowie eine effektive Austauschwechselwirkung von  $J_{AF} = 2,68(5)$  meV. Diese Werte weichen stark von den Literaturwerten ab. In [209, 236] wurden deutlich größere Anisotropien und kleinere Austauschwechselwirkungen bestimmt. Aus den Anregungen aus [209] ergeben sich  $D_b = -0,62$  meV,  $D_c = 0,94$  meV und  $J_{AF} \approx 2(J_{bc} + J_{ab}) = 1,82$  meV. Die Werte ermittelt in [236] sind  $D_b = -0,86$  meV,  $D_c = 1,37$  meV und  $J_{AF} \approx 2(J_{bc} + J_{ab}) = 1,1$  meV. Die starken Abweichungen zwischen den Messungen lassen vermuten, dass LiFePO<sub>4</sub> nicht in einem Zwei-Untergittermodell mit konstanten Austauschwechselwirkungen und konstanter magnetokristalliner Anisotropie beschrieben werden kann. Elektronenspinresonanz-Resultate bestätigt diese Vermutung. Ein Zwei-Untergitter antiferromagnetisches Resonanz Modell beschreibt die vorliegenden Messdaten mit den Nullfeldaufspaltungen aus Neutronenstreuungs-Experimenten von  $\Delta_1 = 1446$  GHz und  $\Delta_2 = 2072$  GHz [236] nicht. Die Einbeziehung von Temperatureffekten, Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkungen und die Reduktion der Untergittermagnetisierungen verbessern die Anpassungen nicht wesentlich. Aus dem Zwei-Untergittermodell ergeben sich in allen Fällen Resonanzen mit einer kleineren Nullfeldaufspaltung, als experimentell beobachtet. Aus dem Spin-Flop Feld von  $B_{SF} = 32$  T erwartet man in einem solchen Modell bei  $T = 0$  K eine Nullfeldaufspaltung von  $\Delta_1 \approx 771$  GHz. Diese berechnete Nullfeldaufspaltung weicht um einen Faktor zwei von den experimentellen Daten [120, 209, 236] ab. Um die experimentellen Daten zu beschreiben, könnte das Modell auf vier Untergitter erweitert werden, wie in [209] vorgeschlagen. Die jetzige Datenlage lässt die Anpassung eines solchen Modells jedoch nicht zu. Zur Verifizierung eines solchen Modells müssten mögliche Resonanzzweige bei Frequenzen von  $f \geq 1$  THz beobachtet werden. Wür-

<sup>27</sup> Dies kann aus der Clausius-Clapeyron-Gleichung  $dT/dB = -\Delta M/\Delta S$  mit  $0 \ll dT/dB$  geschlussfolgert werden.

de man in solchen Messungen mehr als zwei Resonanzzweige beobachten, müsste das Modell auf mindestens vier Untergitter erweitert werden, da die Anzahl der antiferromagnetischen Resonanzzweige gleich der Zahl der magnetischen Untergitter ist<sup>28</sup>.

Die Modelle können ebenfalls durch eine magnetfeldabhängige magnetokristalline Anisotropie bzw. Austauschwechselwirkungen verbessert werden, wie beispielsweise in  $\text{HgCr}_2\text{O}_4$  und  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  [100, 102]. Man erwartet mit steigendem Magnetfeld eine Abnahme der Anisotropie oder der Austauschwechselwirkungen, wenn die Anisotropie oder die Austauschwechselwirkung vom externen Magnetfeld abhängen. Dieses Modell könnte somit sowohl die beobachteten Nullfeldaufspaltungen, als auch den Spin-Flop Übergang beschreiben.

Die Magnetisierungs-Messungen sowie die Elektronenspinresonanz-Messungen weisen außerdem Anomalien auf, die Substitutionsdefekten zugeordnet werden können. Diese Anomalien besitzen eine starke Winkelabhängigkeit. Elektronenspinresonanz-Messungen ergaben einen spektroskopischen  $g$ -Faktor von  $g \approx 6,5$  für  $B||c$ . Die Analyse der statischen Suszeptibilitäten mit diesem  $g$ -Faktor ergibt einen Anteil von 2,9(5) % von Eisen-Ionen auf den kristallografischen Li-Plätzen. Dies stimmt für den vorliegenden Kristall gut mit der ermittelten Li-Fe-Fehlordnung von 2,3(2) % [147] überein.

Das Frequenz-Magnetfeld-Diagramm der Elektronenspinresonanz-Messungen zeigt einen Resonanzweig  $\omega_{11}$ . Dieser Resonanzweig kann weder den antiferromagnetischen Resonanzen noch den Anregungen der Spins der Substitutionsdefekte zugeordnet werden. Auch Eisenoxide können als Ursache ausgeschlossen werden. Die Nullfeldaufspaltung des Resonanzzweiges  $\omega_{11}$  ist vergleichbar mit Nullfeldaufspaltung von Anregungen des  $\text{LiFePO}_4$  aus [236]. Eine Erweiterung des Modells aus [236] zu endlichen Magnetfeldern kann die Resonanz nicht beschreiben. Die genaue Ursache dieses Resonanzzweiges  $\omega_{11}$  bleibt somit unbekannt.

Die durchgeführten Magnetisierungs- und Elektronenspinresonanz-Messungen zeigen außerdem keine direkten Anzeichen von verkippten Momenten, die nach [209, 236] erwartet werden. Die Magnetisierungs-Messungen zeigen keinen Spin-Flip der verkippten Momente, die entlang der  $c$ -Achse antiferromagnetisch geordnet sind. Es gibt auch keine Anzeichen von zusätzlichen Resonanzen in den Elektronenresonanzspektren, die im Fall verkippter Momente zu erwarten wären.

Die Daten beantworten eine Vielzahl von offenen Fragen bezüglich  $\text{LiFePO}_4$ . Gleichzeitig werfen die Messungen neue Fragen auf. Im Folgenden werden mögliche Experimente vorgeschlagen, mit deren Hilfe die neu aufgetretenen Fragen beantwortet werden können. An erster Stelle steht die Diskrepanz der Nullfeldaufspaltungen  $\Delta_1 = 1446 \text{ GHz}$  und  $\Delta_2 = 2072 \text{ GHz}$  zum Spin-Flop Feld von  $B = 32 \text{ T}$ . Hier würden es Infrarotspektroskopie-Messungen in externen Magnetfeldern erlauben, den Verlauf der Resonanzen für alle drei

---

<sup>28</sup> Verkippte Momente können ebenfalls zusätzliche Resonanzzweige hervorrufen. Diese Resonanzen zeigen eine Abhängigkeit der Intensität von der Leistung der Mikrowellenstrahlung und können somit experimentell von den eigentlichen antiferromagnetischen Resonanzen unterschieden werden.

kristallografischen Richtungen sowie die Anzahl der Resonanzzweige zu klären. Denkbar ist ebenfalls inelastische Neutronenstreuung in externen Magnetfeldern. Die mögliche Temperatur- oder Magnetfeldabhängigkeit der magnetokristallinen Anisotropie könnte durch Untersuchungen an einem gering eisendotierten Kristall  $\text{LiZn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  geklärt werden, da Elektronenspinresonanz einen direkten Aufschluss über die Kristallfeldparameter geben würde. Dotierungsserien sind ebenfalls hilfreich, um die Substitutionsdefekte weiter zu untersuchen. In [27] wurde festgestellt, dass sich die anisotropen Curie-Weiss-artigen Anstiege unterhalb der Néel-Temperatur bei Magnesium-Dotierung von 1 % vergrößern. Mit der hier erfolgten Verknüpfung der Curie-Weiss-artigen Anstiege mit Substitutionsdefekten wird daher geschlussfolgert, dass durch die Magnesium-Dotierung die Substitutionsdefekt-Dichte zunimmt. Für einen besseren Vergleich der Magnetisierungs- und Elektronenspinresonanz-Ergebnisse mit den Neutronenstreuungs-Experimenten wäre es von Vorteil, inelastische Neutronenstreuung bei Temperaturen unterhalb von  $T \leq 20 \text{ K}$  durchzuführen. Neutronenstreuung bei  $T \leq 20 \text{ K}$  erlaubt es, die Linienbreiten und mögliche zusätzliche Resonanzmoden direkt denen der Elektronenspinresonanz gegenüberzustellen. Messungen der statischen Suszeptibilität sollten ebenfalls bis zu hohen Temperaturen  $T \approx 700 \text{ K}$  durchgeführt werden. Dies würde es erlauben, die magnetische Fluktuationen bei hohen Temperaturen [236] weiter zu untersuchen.



### 3.5. Spinwellen in $\gamma_{\text{II}}\text{-Li}_2\text{FeSiO}_4$

Das Orthosilikat  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  hat durch seine elektrochemischen Eigenschaften eine Vielzahl von Studien zu einem potenziellen Einsatz der Orthosilikate als Kathodenmaterial für Li-Ionen-Batterien angeregt [81, 192, 234]. Interessant sind unter anderem die elektrochemischen Eigenschaften. Die Kristallstruktur weist eine Anordnung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in Ketten auf [18, 129, 151]. Es besteht somit Grund zur Annahme, dass sich die magnetische Struktur ebenfalls mit ein- oder zwei-dimensionalen Modellen beschreiben lässt. Sind die Ketten untereinander schwach gekoppelt, könnte man  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  zum Beispiel als eindimensionales Spin-System beschreiben. Zur magnetischen Charakterisierung des  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  wurden in früheren Arbeiten Messungen der Magnetisierung<sup>29</sup> [14, 84, 146] und der thermischen Ausdehnung [67, 84] vorgenommen. Aus diesen Messungen resultiert ein komplexes magnetisches Phasendiagramm [14, 84]. Mithilfe von Neutronendiffraktion [76] wurde die Spin-Ordnung des Grundzustandes geklärt. Die Natur der magnetischen Phasen in externen Magnetfeldern bleibt bislang offen.

Die untersuchten  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Kristalle wurden mittels des Zonenschmelzverfahrens von C. Neef [146] hergestellt. Aus den Kristallzüchtungen erhielt man einen kleinen<sup>30</sup> Kristall (K1s) und einen ca. dreimal so großen<sup>31</sup> Kristall (K2b). Beide Kristalle wurden grundlegend magnetisch charakterisiert [14]. Die Messungen ergaben eine deutlich größere Defektdichte bzw. Anzahl an Defekten des Kristalls K2b als des Kristalls K1s. Dennoch wurde der Kristall K2b für die Messungen verwendet, da das Volumen des Kristalls K1s für Elektronenspinresonanz-Messungen nicht ausreicht.

#### 3.5.1. Kristallstruktur und magnetische Struktur

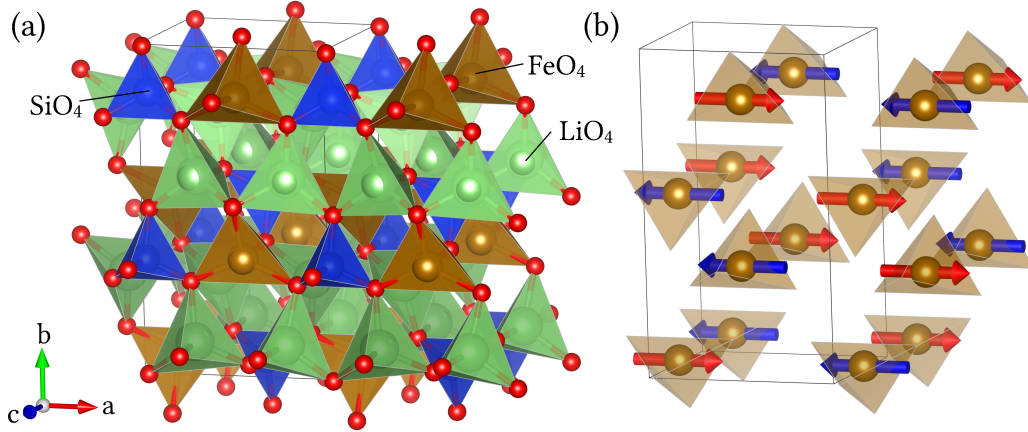
Die Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  ist in Abbildung 3.37a dargestellt [146]. Das Kristallgitter weist die  $Pmnb$  Raumgruppe mit den Gitterparametern  $a = 6,278\,37(3)\text{ \AA}$ ,  $b = 10,629\,01(6)\text{ \AA}$  und  $c = 5,030\,99(3)\text{ \AA}$  auf. Die Li-, Fe- und Si-Ionen sind in dieser Struktur jeweils tetraedrisch koordiniert. Die  $\text{LiO}_4$ - und  $\text{FeO}_4$ - sowie  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder bilden Ebenen, die alternierend geschichtet sind. Die Tetraeder sind dabei über ihre Ecken miteinander verbunden. In den Ebenen, entlang der  $a$ -Achse, bilden sich Ketten aus  $\text{LiO}_4$  und  $\text{FeO}_4/\text{SiO}_4$  Tetraedern. Durch die leicht unterschiedlichen Ionen-Radien der  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Li}^+$ -Ionen kommt es zu Verzerrungen der Tetraeder in den  $\text{FeO}_4/\text{SiO}_4$  Ebenen.

Zusammen mit der Kristallstruktur wurde mittels Neutronendiffraktion die magnetische Struktur bestimmt [76]. Die Fe-Spins weisen unterhalb von  $T_{\text{N}}(B = 0\text{ T}) = 17,0(5)\text{ K}$  eine langreichweitige antiferromagnetische Ordnung auf. Die resultierende Spinkonfiguration bei  $T \leq 17\text{ K}$  ist in Abbildung 3.37b dargestellt. Es ergeben sich zwei magnetische Untergitter. Die Magnetisierungen dieser sind antiparallel entlang der  $a$ -Achse ausgerichtet.

<sup>29</sup> VSM Messungen der Magnetisierung für  $0\text{ T} \leq B \leq 15\text{ T}$  wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt.

<sup>30</sup>  $1,1\text{ mm} \times 1,0\text{ mm} \times 1,2\text{ mm}$

<sup>31</sup>  $1,6\text{ mm} \times 1,6\text{ mm} \times 1,3\text{ mm}$



**Abbildung 3.37.:** (a) Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , durchgezogene schwarze Linien deuten eine Einheitszelle an (nach [146]). (b) Magnetische Einheitszelle mit Spinkonfiguration bei  $B = 0\text{ T}$ , ermittelt durch Neutronendiffraktometrie [76]. Blaue und rote Pfeile deuten die zwei magnetischen Untergitter an.

Die Untergitter sind mit blauen und roten Pfeilen in Abbildung 3.37b dargestellt. Die kristallografische und die magnetische Einheitszelle sind für diese Spinkonfiguration in a- und c-Richtung gleich groß. Im Gegensatz dazu ist die magnetische Einheitszelle in b-Richtung doppelt so groß wie die kristallografische Einheitszelle.

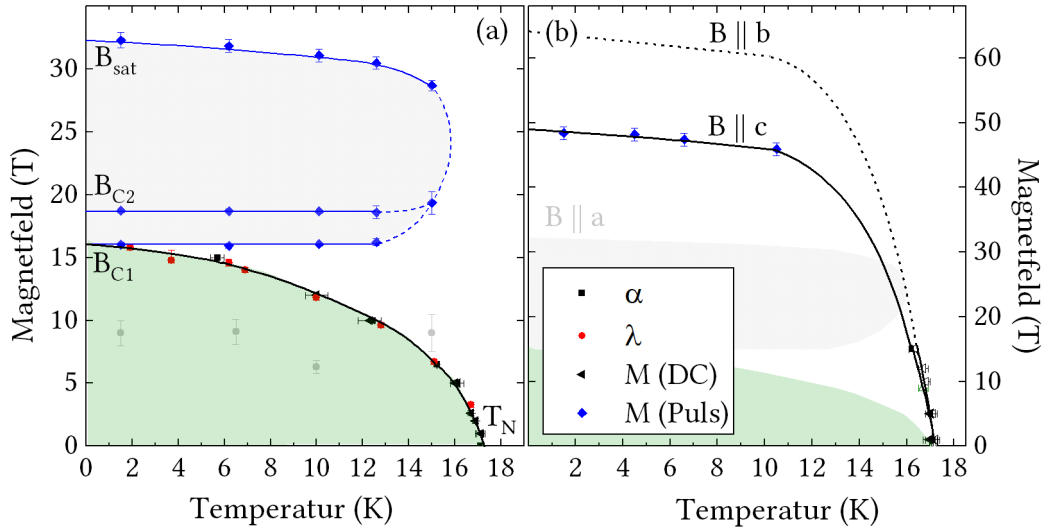
Aus der Anordnung der Spins kann eine axiale magnetokristalline Anisotropie entlang der kristallografischen a-Achse geschlussfolgert werden. Magnetisierungs-Messungen bestätigen die a-Richtung ( $B||a$ ) als Achse der leichten Magnetisierung. Curie-Weiss-Anpassungen zeigen eine deutliche  $g$ -Faktor Anisotropie bei Raumtemperatur für die kristallografischen Hauptachsen. Die resultierenden  $g$ -Faktoren besitzen die Werte  $g_a = 2,36(1)$ ,  $g_b = 2,19(1)$  und  $g_c = 2,28(1)$  [84]. Aus der  $g$ -Faktor Anisotropie folgt eine niedrige Symmetrie der magnetokristallinen Anisotropie. Die magnetokristalline Anisotropie des  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  weist somit in der bc-Ebene eine zusätzliche Komponente auf.

### 3.5.2. Phasendiagramm

Das magnetische Phasendiagramm ist in Abbildung 3.38 für Magnetfelder entlang der a-Richtung (3.38a) und der b- bzw. c-Richtung (3.38b) dargestellt.

Für Magnetfelder mit  $B||c$  und  $B||b$  wird der antiferromagnetische Grundzustand unterdrückt und es werden keine weiteren Phasengrenzen beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigt sich für  $B||a$  ein komplexes Phasendiagramm. Der Grundzustand wird im Magnetfeld  $B||a$  bereits für moderate Felder von  $B \approx 17\text{ T}$  fast vollständig unterdrückt. Bei höheren Feldern treten weitere Phasen auf, wobei  $B_{C1}$ ,  $B_{C1}$  und  $B_{\text{Sat}}$  bei tiefen Temperaturen nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit besitzen. Da die Spinkonfiguration nur bei  $B = 0\text{ T}$  bestimmt wurde, ist die Natur der Phasen oberhalb von  $B \geq B_{C1}$  unbekannt. Der Vergleich des Phasendiagramms mit theoretischen Phasendiagrammen für Heisenberg Antiferroma-





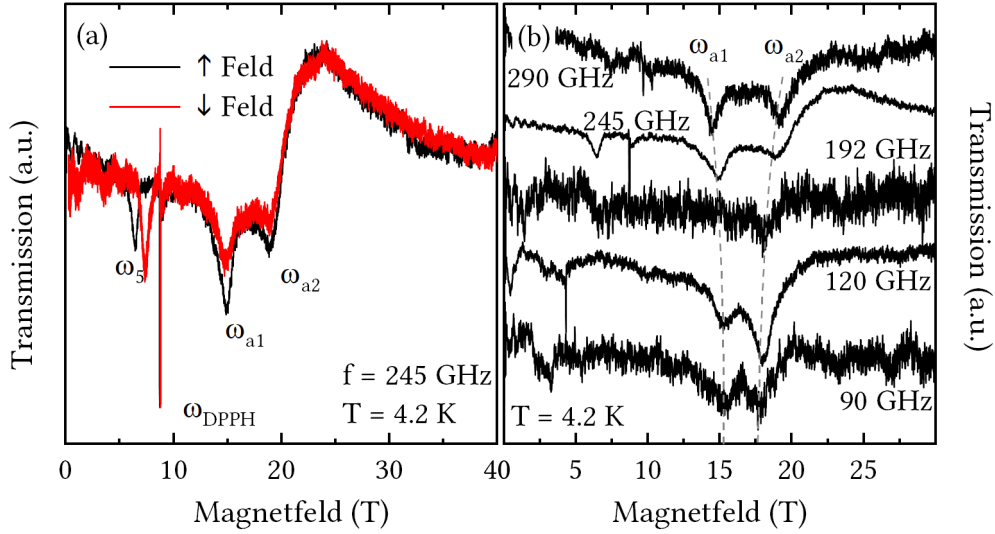
**Abbildung 3.38.:** Phasendiagramm des  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  mit (a)  $B||a$ , (b)  $B||b$  und  $B||c$ . Die Datenpunkte stammen aus Messungen der thermischen Ausdehnung ( $\alpha$ ), der Magnetostraktion ( $\lambda$ ) und Magnetisierung in statischen (DC) und gepulsten Magnetfeldern (Puls). Durchgezogene Linien dienen der optischen Führung. Nach [14, 84]

gnete zeigt Übereinstimmungen im Fall von zwei- und dreidimensionalen Antiferromagneten mit uniaxialer und orthorhombischer Anisotropie [38, 84, 85]. Diese Übereinstimmungen legen nahe, dass  $B_{C2}$  ein Spin-Flop Übergang und der Phasenübergang  $B_{C2}$  mit eine Umorientierung der Anisotropie-Achse verknüpft sein könnte. Im Folgenden werden Elektronenspinresonanz-Messungen an  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  diskutiert, die weitere Rückschlüsse über die magnetokristalline Anisotropie und eine mögliche Umorientierung der Spins erlauben.

### 3.5.3. Elektronenspinresonanz in statischen und gepulsten Magnetfeldern

In Abbildung 3.39 ist eine Auswahl der gemessenen Elektronenspinresonanz-Transmissionspektren dargestellt. Diese wurden in gepulsten Magnetfeldern mit  $B||a$  gemessen. Das Transmissionspektrum bei  $f = 245$  GHz (siehe Abbildung 3.39a) weist vier deutliche Resonanzen auf, im Folgenden als  $\omega_{a1}$ ,  $\omega_{a2}$ ,  $\omega_5$  und  $\omega_{\text{DPPH}}$  bezeichnet. Die schmale Resonanz  $\omega_{\text{DPPH}}$  bei  $B = 8,8$  T stammt von DPPH, das der Probe zugesetzt wurde. Die Resonanz  $\omega_5$  liegt bei kleinen Magnetfeldern und weist eine starke Hysterese zwischen der Messung bei steigendem Magnetfeld ( $\uparrow$ ) und fallendem Magnetfeld ( $\downarrow$ ) auf. Diese Resonanz wird im Zusammenhang der Pulsfeld-Messungen nicht weiter diskutiert, da der Resonanzzweig mit statischen Feldern gut zugänglich ist. Die Resonanzen  $\omega_{a1}$  und  $\omega_{a2}$  besitzen Resonanzfelder von  $B_{a1} = 14,9$  T und  $B_{a2} = 18,8$  T. Bei höheren Magnetfeldern oberhalb der Resonanz  $\omega_{a2}$  nimmt die Transmission zu. Die Zunahme der Transmission deutet auf eine plötzliche Änderung in der dielektrischen Funktion hin<sup>32</sup>.

<sup>32</sup> Dieser Anstieg kann nicht durch Phasenmischung entstehen, da die Messung ohne einen Lock-in-Verstärker durchgeführt wurden.



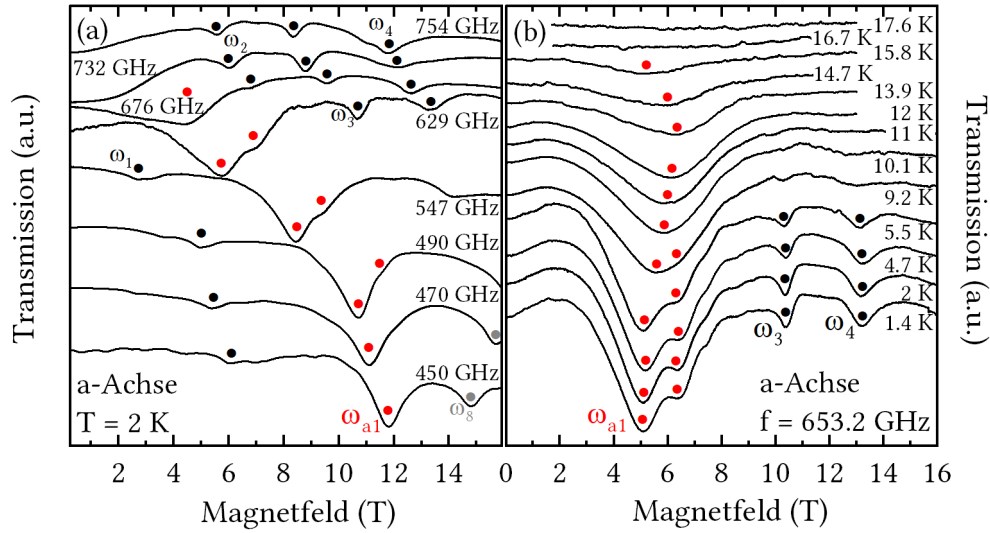
**Abbildung 3.39.:** Elektronenspinresonanz-Transmissionsspektren bei  $T = 4,2\text{ K}$  mit gepulsten externen Magnetfeldern entlang der a-Achse bei Frequenzen von (a)  $f = 245\text{ GHz}$  gemessen bei steigendem  $\uparrow$  und fallendem  $\downarrow$  Magnetfeld und (b)  $90\text{ GHz}$  bis  $290\text{ GHz}$  bei fallenden  $\downarrow$  Magnetfeldern. Die Bezeichnung der Resonanzen  $\omega_i$  folgt aus dem Frequenz-Magnetfeld-Diagramm, siehe Abbildung 3.41.

Die Transmissionsspektren bei Frequenzen im Bereich von  $90\text{ GHz}$  bis  $290\text{ GHz}$  sind in Abbildung 3.39b dargestellt. Sie zeigen eine Verschiebung der Resonanzfelder der Resonanzen  $\omega_{a1}$  zu kleineren und  $\omega_{a2}$  zu größeren Magnetfeldern mit steigender Frequenz. Keines der Transmissionsspektren weist Anomalien im Bereich des Sättigungsfeldes  $B_{\text{Sat}} = 32(3)\text{ T}$  auf, wie sie üblicherweise bei der Sättigung der Magnetisierung erwartet werden.

Spektren bei Frequenzen oberhalb von  $f = 300\text{ GHz}$  zeigen eine so starke absolute Absorption, dass Messungen in diesem Bereich nicht möglich waren. Um wenigstens den Resonanzweig  $\omega_{a1}$  zu höheren Frequenzen zu verfolgen, wurden Elektronenspinresonanz-Messungen in diesem Frequenzbereich in statischen Magnetfeldern durchgeführt. Repräsentative Spektren dieser Messungen bei  $T = 2\text{ K}$  sind in Abbildung 3.40a dargestellt.

Die Spektren in statischen Feldern zeigen eine Fülle an Resonanzen. Aus diesen Resonanzen sticht die Resonanz  $\omega_{a1}$  besonders hervor, da sie die höchste Intensität bei kleinen Frequenzen aufweist. Sie ist mit roten Punkten in den Spektren markiert. Mit steigender Frequenz verbreitert sich die Resonanz  $\omega_{a1}$  und bildet bei  $f = 490\text{ GHz}$  eine Schulter aus. Bei einer Frequenz von  $f \approx 700\text{ GHz}$  sind  $\omega_{a1}$  und die Schulter stark verbreitert und besitzen ein Resonanzfeld von  $B \approx 0\text{ T}$ . Spektren im Frequenzbereich  $f \leq 400\text{ GHz}$  zeigen weitere schwache Resonanzen ( $\omega_{5-8}$ ). Diese verschieben sich mit steigender Frequenz zu kleineren Magnetfeldern.

Das Verhalten der Resonanzen mit steigender Temperatur bei  $f = 653,2\text{ GHz}$  ist in Abbildung 3.40b dargestellt. Spektren bei dieser Frequenz weisen drei Resonanzen auf, die Resonanz  $\omega_{a1}$  mit ihrer Schulter und die Resonanzen  $\omega_3$  und  $\omega_4$ . Die Resonanz  $\omega_{a1}$  verschiebt

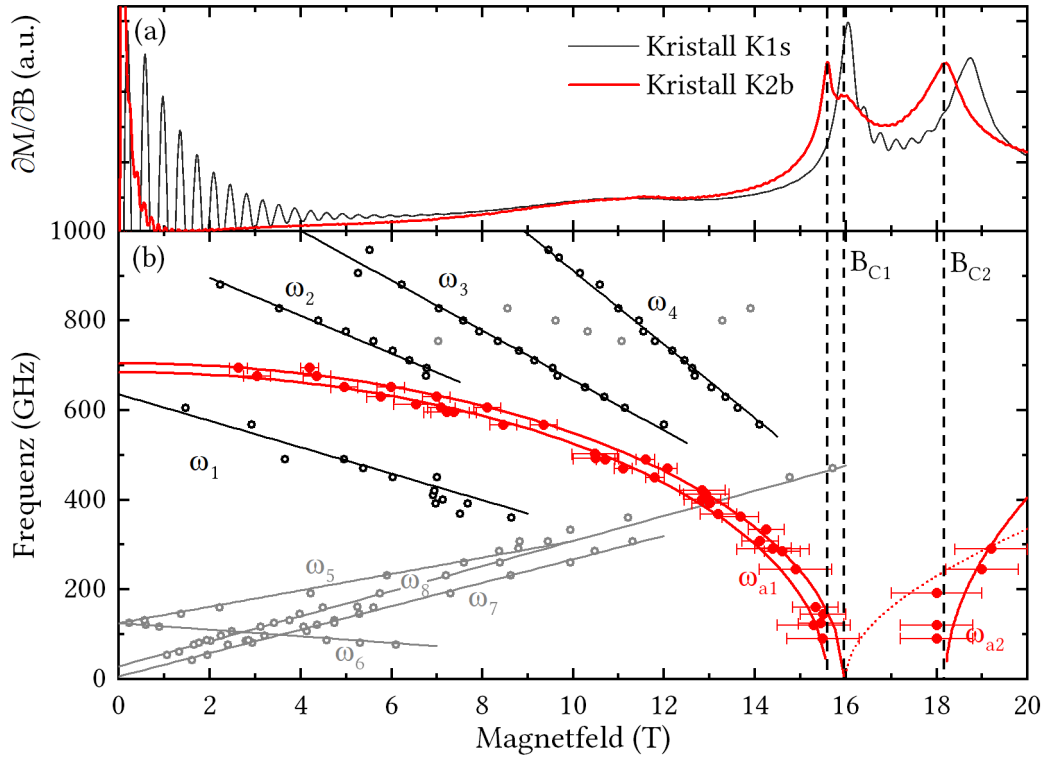


**Abbildung 3.40.:** Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz-Transmissionsspektren in statischen Magnetfeldern  $B \parallel a$  bei (a) einer Temperatur von  $T = 2\text{ K}$  und Frequenzen von 450 GHz bis 754 GHz und (b) bei einer Frequenz von  $f = 653,2\text{ GHz}$  und Temperaturen von 1,4 K bis 17,6 K. Die Bezeichnung der Resonanzen  $\omega_i$  folgt aus dem Frequenz-Magnetfeld-Diagramm, siehe Abbildung 3.41.

sich mit steigender Temperatur zu höheren Magnetfeldern. Weder die Resonanzfelder der Schulter noch die Resonanzen  $\omega_3$  und  $\omega_4$  verschieben sich mit der Temperatur. Bei einer Temperatur von  $T = 9,2\text{ K}$  gehen die Resonanz  $\omega_{a1}$  und ihre Schulter ineinander über. Die Resonanzen  $\omega_3$  und  $\omega_4$  werden bei dieser Temperatur ebenfalls nicht mehr beobachtet. Bei einer Temperatur von  $T = 16,7\text{ K}$  beobachtet man die Resonanz  $\omega_{a1}$  nicht mehr, da sie sich stark verbreitert und an Intensität verliert. Das Verhalten der Resonanz  $\omega_{a1}$  ist typisch für Anregungen in der antiferromagnetischen Phase, die bei überschreiten der Néel-Temperatur (hier von  $T_N(B = 5\text{ T}) = 16,0(2)\text{ K}$ ) nicht mehr beobachtet werden. Die Resonanzen  $\omega_{5-8}$  kann man bis zur höchsten gemessenen Temperatur von  $T = 300\text{ K}$  eindeutig verfolgen [14]. Das Verhalten der Resonanzen  $\omega_{1-8}$  mit steigender Temperatur ist unabhängig von den Phasengrenzen aus Abbildung 3.38. Es wird deshalb angenommen, dass sich diese Resonanzen auf Defekte oder Fremdphasen zurückführen lassen.

Die Elektronenspinresonanz-Messungen bei  $T = 2\text{ K}$  und  $T = 4\text{ K}$  sind im Frequenz-Magnetfeld-Diagramm in Abbildung 3.41b zusammengefasst. Dieses zeigt zwei gekrümmte Resonanzzweige  $\omega_{a1}$  und  $\omega_{a2}$  sowie mindestens acht lineare Resonanzzweige  $\omega_{1-8}$ . Die Resonanzzweige  $\omega_{a1}$  und  $\omega_{a2}$  zeigen ein Schließen und Öffnen einer Anregungslücke bei den Phasenübergängen  $B_{C1}$  und  $B_{C2}$  (siehe vertikale Linien in Abbildung 3.41). Dieses Verhalten bestätigt, dass es sich bei diesen Resonanzen um Anregungen der antiferromagnetischen Phase handelt.

Der Verlauf des Resonanzzweiges  $\omega_{a1}$  ist typisch für eine Sättigung des magnetischen Mo-



**Abbildung 3.41.:** (a) Magnetische Suszeptibilität  $\partial\chi / \partial B$  der  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Kristalle K1s und K2b bei  $T = 1,5$  K. Vertikale gestrichelte Linien zeigen die Phasenübergänge  $B_{C1}$  und  $B_{C2}$ . (b) Frequenz-Magnetfeld-Diagramm, konstruiert aus Elektronenspinresonanz-Messungen in statischen und gepulsten Magnetfeldern. Rote durchgezogene Linien sind Anpassungen nach den Gleichungen 3.21 und 3.20, schwarze Linien zeigen lineare Anpassungen an die Resonanzen  $\omega_1$  bis  $\omega_4$  (siehe Tabelle 3.5) und graue Linien zeigen lineare Anpassungen an die Resonanzen  $\omega_5$  bis  $\omega_8$  (siehe Tabelle 3.4).

mentes [69, 92, 105]. Das Verhalten wird somit phänomenologisch mit der Gleichung

$$\omega_{a1} = \Delta \sqrt{1 - B^2 / B_{C1}^2} \quad (3.20)$$

beschrieben. Dabei stellt in einem Zwei-Untergittermodell  $B_{C1}$  das Sättigungs-Magnetfeld dar. Für diese Anpassung ist  $B_{C1}$  nur ein phänomenologisches Sättigungs-Magnetfeld. Das wirkliche Sättigungs-Magnetfeld liegt bei  $B_{\text{sat}}$ . Die Anpassung von Gleichung 3.21 an die Daten ergibt Nullfeldaufspaltungen von  $\Delta_1 = 685(10)$  GHz und  $\Delta_2 = 705(10)$  GHz, für den Resonanzweig und seiner Schulter. Die Anpassungsergebnisse sind mit roten Linien in Abbildung 3.41b dargestellt.

Das ähnliche Verhalten der beiden Resonanzweige  $\omega_{a1}$  und der Schulter zeigt, dass sie zu ein und derselben Anregung gehören. Dies wird durch den Vergleich der Elektronenspinresonanz- und der Magnetisierungs-Messungen bestätigt. Der Kristall K2b (großer Kristall) besitzt zwei Anomalien in der Magnetisierung bei  $B_{C1}$ . Die Magnetisierung des Kristalle K1s weist im Gegensatz dazu nur eine Anomalie bei  $B_{C1}$  auf. Dies zeigt, dass der Kris-

tall K2b kein perfekter Einkristall ist. Er besteht vermutlich aus zwei kristallinen Phasen, die leicht gegeneinander verkippt sind. Der Vergleich legt nahe, die Schulter der Resonanz entspricht dem korrekt ausgerichteten Kristall.

Aus der Spinkonfiguration bei  $B = 0\text{ T}$  wird ein zusätzlicher Resonanzzweig zu  $\omega_{a1}$  im Magnetfeldbereich von  $0\text{ T}$  bis  $16\text{ T}$  erwartet, da die Anregungen jedes magnetischen Untergitters einen Resonanzzweig ergibt. Eine solche Mode konnte bis  $f = 1\text{ THz}$  nicht beobachtet werden. Dies deutet auf die Existenz einer orthorhombischen Anisotropie hin, da eine solche Anisotropie die Entartung der Nullfeldaufspaltungen der zwei erwarteten Resonanzzweige aufspalten würde. Die Abschätzung für die zweite Nullfeldaufspaltung ergibt somit  $\Delta \geq 1\text{ THz}$ .

Die magnetische Phase zwischen  $B_{C1} \leq B \leq B_{C2}$  weist keine Resonanzen im Frequenzbereich bis  $500\text{ GHz}$  auf. Der für eine Spin-Flop Phase typische Resonanzzweig, dargestellt mit einer roten gepunkteten Linie in Abbildung 3.41, wird insbesondere nicht beobachtet. Daher kann ausgeschlossen werden, dass es sich um eine einfache Spin-Flop Phase handelt. Im Gegensatz dazu zeigt das Frequenz-Magnetfeld-Diagramm oberhalb von  $B_{C2}$  einen Resonanzzweig, der durchaus eine Spin-Flop Anregung sein könnte. Eine Beschreibung mit einer Spin-Flop Mode

$$\omega_{a2} = \sqrt{(gu_B B)^2 - B_{C2}^2} \quad (3.21)$$

ergibt einen  $g$ -Faktor von  $g = 3,5$ . Dieser  $g$ -Faktor ist für  $\text{Fe}^{2+}$ -Spins aber sehr groß und lässt eine Interpretation von  $\omega_{a2}$  als Spin-Flop Mode unrealistisch erscheinen. Eine Anpassung mit einem  $g$ -Faktor von  $g = 2$  wäre möglich, wenn man Temperatureffekte in das Modell einbezieht<sup>33</sup>. Die anderen Kristallrichtungen weisen bis  $f = 600\text{ GHz}$  keine Resonanzen auf, die dem antiferromagnetischen Verhalten der Probe zugeschrieben werden.

Die anderen Anregungen  $\omega_{1-8}$  werde, wie im Folgenden weiter erläutert wird, als Signaturen von Fremdphasen interpretiert. Sie zeigen ein lineares Verhalten (siehe Abbildung 3.41b) über den gesamten Messbereich. Die Ergebnisse linearer Anpassung der Resonanzzweige  $\omega_{5-8}$  sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

	$\Delta\text{ (GHz)}$	$g$
$\omega_5$	119(6)	1,3(1)
$\omega_6$	125(6)	0,5(1)
$\omega_7$	6(7)	1,9(1)
$\omega_8$	29(8)	2,0(1)

**Tabelle 3.4.:** Ergebnisse der linearen Anpassungen an die Resonanzzweige  $\omega_{5-8}$  [14].

Die Resonanzen  $\omega_{5-8}$  werden Fremdphasen oder Defekten zugeordnet, da sie nahezu keine Winkelabhängigkeit aufweisen [14] und eine Hysterese (siehe Abbildung 3.41) zeigen.

<sup>33</sup> Für einen solchen Anpassung stehen nur die beiden Resonanzen bei  $B \geq 18\text{ T}$  zur Verfügung. Aus diesem Grund wird das Modell nicht weiter quantifiziert.

Sie werden ebenfalls weit in der paramagnetischen Phase bis  $T = 300\text{ K}$  beobachtet. Als Ursprung dieser Resonanzen werden Substitutionsdefekte, wie in  $\text{LiFePO}_4$  beobachtet (siehe Kapitel 3.4), ausgeschlossen, da paramagnetisch Resonanzen keine Hysterese besitzen. Es muss sich somit um Anregungen einer Fremdphase handeln. Eine mögliche Fremdphase, die diese Anregungen hervorrufen kann, ist Hämatit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Magnetisierungs-Messungen des Kristalls K2b zeigen im Bereich nahe der Morin-Temperatur  $T_M = 265\text{ K}$  des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [141] eine kleine Anomalie. Diese Anomalie bestätigt die Existenz einer Hämatit Fremdphase im untersuchten Kristall. Die gemessene Nullfeldaufspaltung  $\Delta \approx 120\text{ GHz}$  ist mit der des  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  vergleichbar. Publiizierte Elektronenspinresonanz-Transmissionsspektren an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  weisen vergleichbare Resonanzen auf, wie sie auch in [23, 46, 142] zu sehen sind. Die in der Literatur publizierten Nullfeldaufspaltung sind mit  $\Delta \approx 200\text{ GHz}$  [32, 41, 221] größer als die hier beobachtete Nullfeldaufspaltung. In [154] wurde jedoch gezeigt, dass die magnetischen Eigenschaften der  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Kristallite stark von ihrer Größe abhängen. Schon im  $\mu\text{m}$ -Bereich ändert sich die Ordnungstemperatur. Es kann geschlussfolgert werden, dass sich die Nullfeldaufspaltungen ebenfalls ändern. Es können daher Diskrepanzen zwischen den in der Literatur und den hier gemessenen Anregungen auftreten.

Fremdphasen wie  $\beta, \gamma, \delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  können als Ursprung der Resonanzen ebenfalls nicht komplett ausgeschlossen werden, da sich die Transmissionsspektren der Elektronenspinresonanz [22, 106] und die hier gemessenen Spektren ähneln.

Spektren bei Raumtemperatur bei X-Band Frequenzen weisen außerdem eine Resonanz bei kleinen Feldern auf (siehe Anhang A.4). Eine solche Resonanz entspricht einem paramagnetischen  $g$ -Faktor von  $g \approx 22$ . Resonanzen bei diesen kleinen Feldern sind typisch für Anregungen verkippter Momente eines Antiferromagneten. Die Eisenoxide Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) und Hämatit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) weisen beispielsweise solche Resonanzen auf [22, 23, 142]. Ein detaillierter Literaturvergleich ist nicht möglich, da die Resonanzen stark von der Mikrowellenintensität abhängen, die nicht publiziert wurde.

Während die Resonanzen  $\omega_{5-8}$  vermutlich  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  zuzuordnen sind, gilt dies für  $\omega_{1-4}$  nicht. Die Ergebnisse der linearen Anpassungen an die Resonanzen  $\omega_{1-4}$  sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

	$\Delta$ (GHz)	$g$	$\Delta/\Delta_1$	$g/g_1$
$\omega_1$	635(20)	2,11(9)	1	1
$\omega_2$	980(10)	3,02(6)	1,54(4)	1,43(9)
$\omega_3$	1224(6)	3,99(3)	1,93(4)	1,89(11)
$\omega_4$	1733(5)	5,88(2)	2,73(5)	2,78(13)

**Tabelle 3.5.:** Nullfeldaufspaltung  $\Delta$  und  $g$ -Faktoren der Resonanzen  $\omega_{1-4}$  und das jeweilige Verhältnis der Nullfeldaufspaltung und des  $g$ -Faktors zu den Werten der Resonanz  $\omega_1$

Das Verhältnis der Nullfeldaufspaltungen  $\Delta_i/\Delta_1$  und der  $g$ -Faktoren  $g_i/g_1$  (siehe Tabelle 3.5) zeigt, dass die Resonanzen einen gemeinsamen Ursprung besitzen, da  $\Delta_i/\Delta_1 \approx g_i/g_1$

gilt. Dies bestätigt das gleiche temperaturabhängige Verhalten der Resonanzen (siehe Abbildung 3.40).

Aus vorangegangenen Magnetisierungs-Messungen ist bekannt, dass der Kristall einen Wüstit Anteil von ca. 0,5 % besitzt [146]. Die Anregungen in FeO weisen eine Nullfeldaufspaltung von etwa 600 GHz<sup>34</sup> auf [112]. Diese Nullfeldaufspaltung passt gut zu der Nullfeldaufspaltung der Resonanz  $\omega_1$ . In nicht stöchiometrischem Wüstit wurden weitere Anregungen bei höheren Frequenzen, abhängig vom Eisenanteil  $x$ , beobachtet [113]. Die antiferromagnetischen Resonanzen des Wüstits erklären auch den ungewöhnlichen  $g$ -Faktor des Resonanzzweiges  $\omega_2$  von  $g \approx 3$ . Mit paramagnetischen Anregungen kann der  $g$ -Faktor nicht erklärt werden, da  $\text{Fe}^{2+}$ -Momente mit *gequenctem* orbitalen Moment einen  $g$ -Faktor von  $g \approx g_s \approx 2$  und für verbotene Übergänge einen  $g$ -Faktor von  $g \approx g_s \cdot n$  ( $n \in \mathbb{N}$ ) besitzen.

### 3.5.4. Zusammenfassung und Diskussion

Die Elektronenspinresonanz-Messungen von  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  mit  $B||a$  zeigen eine Vielzahl von Resonanzen. Der Großteil der beobachteten schwachen Resonanzzweige wurde Defekten und Verunreinigungen der Probe zugeschrieben. Die intensivsten Resonanzlinien  $\omega_{a1}$  und ein parallel verlaufender Resonanzweig stellen jedoch antiferromagnetische Resonanzen des  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  dar. Sie zeigen eine Nullfeldaufspaltung von ca.  $\Delta = 700$  GHz. Vergleiche des Frequenz-Magnetfeld-Diagramms mit Magnetisierungs-Messungen ergeben, dass die Schulter bzw. der parallel verlaufende Resonanzweig durch einen unvollkommenen Einkristall erklärbar ist, der aus zwei Kristalliten besteht. Die wahre Nullfeldaufspaltung des korrekt ausgerichteten Kristallits beträgt  $\Delta = 705(10)$  GHz. Der Verlauf der Anregung mit steigendem Magnetfeld zeigt das Schließen der Anregungslücke bei  $B_{C1} \approx 16$  T. Die Resonanzmode lässt sich phänomenologisch mit einem Sättigungsverhalten beschreiben. In dieser Anpassung liegt das effektive Sättigungsmagnetfeld bei dem ersten Phasenübergang  $B_{C1}$ . Ein zweiter Anregungsweig, den man aus der Zwei-Untergitter Spinkonfiguration [76] erwartet, wurde bis  $f = 1$  THz nicht beobachtet.

Die Phase zwischen  $B_{C1}$  und  $B_{C2}$  ( $16 \text{ T} \leq B \leq 18,2 \text{ T}$ ) zeigt auch keine Anregungen im Frequenzbereich von 50 GHz bis 400 GHz. Diese Phase kann somit keine einfache Spin-Flop Phase sein. Im Gegensatz dazu wurden oberhalb von  $B_{C2}$  weitere Resonanzen beobachtet. Diese Resonanzen ergeben eine Resonanzlinie, die mit steigendem Magnetfeld eine steigende Anregungsfrequenz aufweist. Die Anpassung der Linie durch eine Spin-Flop Resonanzmode ergibt einen unrealistischen  $g$ -Faktor von  $g \approx 3$ . Dieser große  $g$ -Faktor kann durch Temperatureffekte entstehen, da die Messungen bei  $T = 4$  K durchgeführt wurden, wohingegen die Theorie streng genommen nur bei  $T = 0$  K gilt. Der Vergleich der Resonanz mit der allgemeinen Theorie für antiferromagnetische Resonanzen aus [145] unterstützt diese Vermutung. [145] sagt bei endlichen Temperaturen und kleinen Frequenzen ein konstantes Resonanzmagnetfeld voraus. Mit steigender Frequenz ergibt dieses Modell oberhalb einer

<sup>34</sup> In [112] ist die Nullfeldaufspaltung mit  $\Delta = 0,5$  THz angegeben, die Datenpunkte jedoch bei  $\Delta = 0,7$  THz.



kritischen Frequenz eine übliche antiferromagnetische Resonanz. Qualitative Aussagen sind aufgrund der begrenzten Anzahl der Datenpunkte nicht möglich.

Das Frequenz-Magnetfeld-Diagramm zeigt vier weitere Resonanzen ( $\omega_{5-8}$ ) bei Frequenzen  $f \leq 400$  GHz und Magnetfeldern von  $B \leq 16$  T. Sie weisen eine maximale Nullfeldaufspaltung von  $\Delta = 125$  GHz auf. Diese Resonanzen sind nicht durch Substitutionsdefekte wie in  $\text{LiFePO}_4$  (siehe Kapitel 3.4) erklärbar, da sie eine Hysterese aufweisen. Die geringe Winkelabhängigkeit und X-Band Messungen bestätigen den Ursprung dieser Resonanzen in einer Fremdphase. Die X-Band Messungen weisen Anomalien auf, die typisch für verkantete Antiferromagneten sind. Aus diesem Grund wurden die Resonanzen  $\omega_{5-8}$  einer Hämatit Fremdphase zugeordnet.

Lineare Resonanzzweige ( $\omega_{1-4}$ ), die bei höheren Frequenzen  $f \geq 500$  GHz beobachtet wurden, zeigen jeweils ein gleiches Verhältnisse von  $\Delta_i/\Delta_1 = g_i/g_1$ . Dabei ist  $g_1$  der  $g$ -Faktor und  $\Delta_1$  die Nullfeldaufspaltung des Resonanzzweiges  $\omega_1$ . Diese Resonanzen werden als Wüstite Fremdphasen interpretiert.

Zusammenfassend konnte mittels der Elektronenspinresonanz gezeigt werden, dass die antiferromagnetische Phase unterhalb von  $B_{C1}$  des  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  ein komplexeres Verhalten als ein Zwei-Untergitter-Magnet mit isotropen Austauschwechselwirkungen und einer magnetokristallinen Anisotropie aufweist. Die Phase im Magnetfeldbereich  $B_{C1} \leq B \leq B_{C2}$  ist keine einfache Spin-Flop Phase. Im Gegensatz dazu zeigt die antiferromagnetische Phase oberhalb von  $B \geq B_{C2}$  einen Resonanzweig, der typisch für eine Spin-Flop Phase ist. Eine Änderung der Anisotropie-Achse, wie beispielsweise in  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$  [164], wurde nicht beobachtet.

Für eine weitere Charakterisierung des Grundzustandes ist es notwendig, die Anregungen bei höheren Energien  $f \geq 1$  THz zu messen. Zur weiteren Charakterisierung sind Elektronenspinresonanz-Messungen bei höheren Frequenzen oder Infrarotspektroskopie- und Neutronenstreuungs-Experimente denkbar. Zur Bestätigung des Resonanzzweiges  $\omega_2$  ist es notwendig, Elektronenspinresonanz-Messungen in Feldern  $B \geq 30$  T und bei höheren Frequenzen durchzuführen. Da der Kristall eine große Mikrowellenabsorption oberhalb von  $f = 300$  GHz aufweist, sind dazu eine Mikrowellenquelle mit einer stärkeren Intensität oder Messungen in statischen Magnetfeldern notwendig.



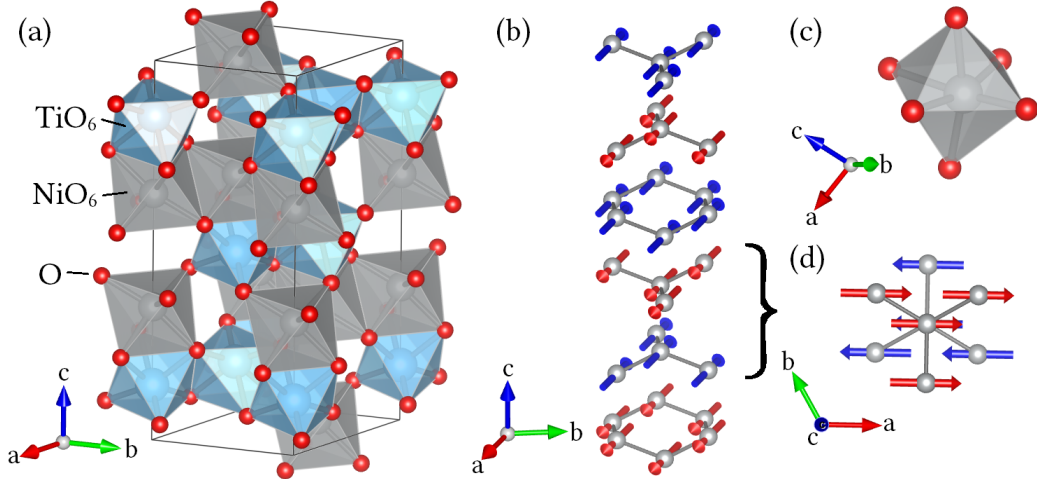
### 3.6. Phasendiagramm und Spinwellen in $\text{NiTiO}_3$ und $\text{CoTiO}_3$

Die Titanate  $\text{MTiO}_3$  mit  $M=\text{Mn,Fe,Co}$  und  $\text{Ni}$  sind Verbindungen, die in einer Ilmenit-Struktur kristallisieren ( $R\bar{3}$ ). Die Kristallstruktur besteht aus entlang der  $c$ -Achse gestapelten unmagnetischen Schichten aus  $\text{TiO}_6$  Oktaedern und magnetischen Schichten aus  $\text{MO}_6$  Oktaedern. Bei tiefen Temperaturen kommt es zur antiferromagnetischen langreichweitigen Ordnung der Spins in den magnetischen Ebenen. In  $\text{MnTiO}_3$  und  $\text{FeTiO}_3$  ordnen die Spins entlang der  $c$ -Richtung mit leichten Spin-Verkantungen in der  $ab$ -Ebene. In  $\text{CoTiO}_3$  und  $\text{NiTiO}_3$  liegen die Spins der magnetisch geordneten Phase in der  $ab$ -Ebene. Die Kristallstruktur, gepaart mit der magnetischen Ordnung, führt in  $\text{FeTiO}_3$  zu einem großen magnetostriktiven Verhalten entlang der  $c$ -Achse [26]. Die Hochdruckphase des  $\text{FeTiO}_3$ -II zeigt außerdem die Koexistenz von schwachem Ferromagnetismus und Ferroelektrizität [48, 218].  $\text{MnTiO}_3$  zeigt sowohl magnetoelektrische Kopplungen [28] sowie die Existenz multiferroischer Eigenschaften [28, 39]. Es besitzt außerdem starke Spin-Gitter Kopplungen [134]. Diese Studien regten Untersuchungen der verwandten Titanate  $\text{CoTiO}_3$  und  $\text{NiTiO}_3$  und deren Hochdruckphasen an [118]. In  $\text{CoTiO}_3$  und  $\text{NiTiO}_3$  mit Ilmenit Struktur wurden, wie in  $\text{MnTiO}_3$ , magnetoelektrische Kopplungen beobachtet [68]. Es wurde ebenfalls gezeigt, dass die dielektrische Konstante unterhalb der Néel-Temperatur für  $\text{CoTiO}_3$  linear ansteigt. In  $\text{NiTiO}_3$  kommt es hingegen zu einem kubischen Absinken der dielektrischen Funktion mit sinkender Temperatur. Der Ursprung der magnetoelektrischen Kopplung in  $\text{CoTiO}_3$  und  $\text{NiTiO}_3$  ist derzeit nicht eindeutig geklärt [68]. Aus diesem Grund werden im Folgenden die magnetischen Eigenschaften der beiden Titanate eingehender untersucht. Die Messungen sollen das Verständnis für die Spin-Ordnung und die Spin-Gitter Kopplung, die im Allgemeinen für die magnetoelektrischen Kopplungen verantwortlich sind, erweitern.

Die untersuchten Einkristallproben stellte Kaustav Dey [40] im optischen Zonenschmelzverfahren her. Die Orientierung der Kristalle und erste SQUID-Magnetisierungs-Messungen führte Jakob Kaiser [88] durch.

#### 3.6.1. Kristallstruktur und Neutronenstreuung

Die Titanate  $\text{NiTiO}_3$  und  $\text{CoTiO}_3$  kristallisieren in der Ilmenit-Struktur. Die Kristallstruktur von  $\text{NiTiO}_3$  ist in Abbildung 3.42a dargestellt. Die Gitterparameter von  $\text{NiTiO}_3$  unterscheiden sich dabei nur minimal von denen des  $\text{CoTiO}_3$ , siehe Tabelle 3.6. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur auf das Kristallgitter von  $\text{NiTiO}_3$  eingegangen. In dieser Struktur sind  $\text{NiO}_6$ -Oktaeder über die Oktaeder-Kanten verbunden und bilden entlang der  $c$ -Achse geschichtete Ebenen. Diese Ebenen werden durch Schichten aus  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder separiert [189]. Die Nickelionen sind in den Lagen in einer hexagonalen Struktur angeordnet. Diese hexagonalen Schichten sind entlang der  $c$ -Achse, siehe Abbildung 3.6b, gestapelt. Entlang der  $c$ -Achse kommt es zu einer Verschiebung der Schichten in der  $ab$ -Ebene um  $\langle \bar{1} \bar{1} 0 \rangle$  in positiver  $c$ -Richtung, wie in 3.6d dargestellt.



**Abbildung 3.42.:** (a) Kristallstruktur von  $\text{NiTiO}_3$  entlang der a-Achse. Durchgezogene Linien stellen die hexagonale Einheitszelle dar. (b) Darstellung der magnetischen Einheitszelle mit Fokus auf die Ni-Ionen. Blaue und rote Pfeile symbolisieren die Spin-Ordnung, die Richtung der Spins in der ab-Ebene ist willkürlich gewählt. (c) Ni-Ion mit koordinierenden Sauerstoff-Ionen. (b) Zwei Ni-Schichten, dargestellt entlang der c-Achse.

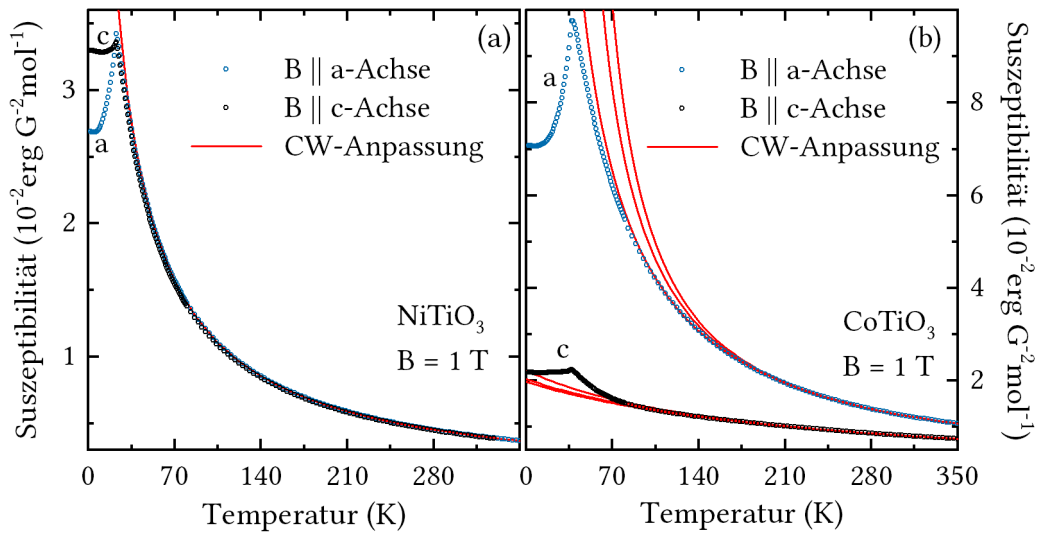
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
$\text{NiTiO}_3$	5,066(1)	5,066(1)	13,918(1)	90	90	120
$\text{CoTiO}_3$	5,030(1)	5,030(1)	13,785(1)	90	90	120

**Tabelle 3.6.:** Gitterparameter von  $\text{NiTiO}_3$  und  $\text{CoTiO}_3$  bestimmt aus Raumtemperatur Röntgen-Pulverdiffraktometrie Messungen [40].

Der Magnetismus der Titanate entsteht durch die ungepaarten Elektronen der Ni- und Co-Ionen. Die Ionen weisen eine formale Oxidationsstufe von 2+ auf. Es ergibt sich somit ein *high spin* Zustand von  $S = 1$  für die Ni-Ionen und ein  $S = 3/2$  für die Co-Ionen. Die Ti-Ionen besitzen eine formale Oxidationsstufe von 4+. Sie sind somit unmagnetisch, da keine ungepaarten Elektronen vorhanden sind. [68] Das Kristallfeld der Ni-Ionen und Co-Ionen entspricht einem Oktaeder mit trigonalen Verzerrungen, siehe Abbildung 3.6c. Diese Verzerrungen führen zu einer Anisotropie in c-Richtung [65]. Die magnetischen Austauschwechselwirkungen finden hauptsächlich über Superaustausch statt [79]. Aus der Analyse der Bindungen ergibt sich, dass die stärkste Wechselwirkung die Nächste-Nachbar-Wechselwirkung in den Ebenen ist. Sie besitzt einen ferromagnetischen Charakter. Die Übernächste-Nachbar-Wechselwirkungen in den ab-Ebenen sind antiferromagnetisch, jedoch deutlich schwächer als die Nächste-Nachbar-Wechselwirkungen. Die dominanten Wechselwirkungen zwischen den Ebenen sind antiferromagnetisch und in der Stärke ähnlich wie die Übernächste-Nachbar-Wechselwirkungen in der Ebene. Es existiert weiterhin ein ferromagnetischer Austauschpfad zwischen den ab-Ebenen, welcher deutlich schwächer als die antiferromagnetischen Wechselwirkungen ist. [79, 80] Bei Temperaturen unterhalb von  $T_N \approx 38 \text{ K}$  ordnen die Spins in  $\text{NiTiO}_3$  und unterhalb von  $T_N \approx 22 \text{ K}$  in  $\text{CoTiO}_3$  anti-

ferromagnetisch [226]. Die magnetische Ordnung des Grundzustandes wurde mit Neutronenstreuung bestimmt und ist isomorph für beide Titanate [150, 189]. Die magnetische Einheitszelle entspricht dabei in der ab-Ebene der kristallografischen Einheitszelle. Entlang der c-Achse nimmt die magnetische Einheitszelle einen doppelt so großen Wert wie die kristallografische Einheitszelle an, siehe Abbildung 3.6b. Die Neutronenstreuungs-Experimente ergeben weiterhin eine ferromagnetische Ausrichtung der Spins in den Ebenen und eine antiferromagnetische Anordnung entlang der c-Achse. Die Ausrichtung der Spins in der ab-Ebene konnte nicht ermittelt werden [150, 189]. Elektronenspinresonanz-Messungen von Pulver-Proben ohne externes Magnetfeld ergaben eine Anregungslücke bei  $T = 4,2 \text{ K}$  von  $\Delta_1 \approx 15 \text{ GHz}$  und  $\Delta_2 \approx 180 \text{ GHz}$  für  $\text{NiTiO}_3$  und  $\Delta_1 \approx 130 \text{ GHz}$  für  $\text{CoTiO}_3$ <sup>35</sup> [74, 200].

### 3.6.2. Magnetisierung und Phasendiagramm



**Abbildung 3.43.:** Statische magnetische Suszeptibilität der a- und c-Achse von (a)  $\text{NiTiO}_3$  und (b)  $\text{CoTiO}_3$  bei  $B = 1 \text{ T}$ . Durchgezogene rote Linien stellen Curie-Weiss-Anpassungen in verschiedenen Temperaturbereichen dar, siehe Tabelle 3.7.

In Abbildung 3.43a ist die statische magnetische Suszeptibilität von  $\text{NiTiO}_3$  und in 3.43b von  $\text{CoTiO}_3$  mit einem externen Magnetfeld entlang der a-Achse und c-Achse dargestellt. Die Suszeptibilität von  $\text{NiTiO}_3$  folgt bei hohen Temperaturen, unabhängig der Richtung des externen Magnetfeldes, bis ca.  $T = 70 \text{ K}$  einem Curie-Weiss-Gesetz. Die Anpassung des Curie-Weiss-Gesetzes ist mit einer roten Linie dargestellt. Die Parameter der Curie-Weiss-Anpassung sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Aus der Curie-Weiss-Anpassung ergibt sich ein effektives magnetisches Moment der Nickel-Spins von  $\mu_{\text{eff}} = 3,17(5) \mu_{\text{B}}$  und somit ein effektiver  $g$ -Faktor von  $g = 2,24(4)$ . Diese Ergebnisse stimmen gut mit Literaturwerten

<sup>35</sup> Es wurden Temperatur-Scans bei fester Frequenz durchgeführt, um so die Verschiebung der antiferromagnetischen Resonanzen zu detektieren.

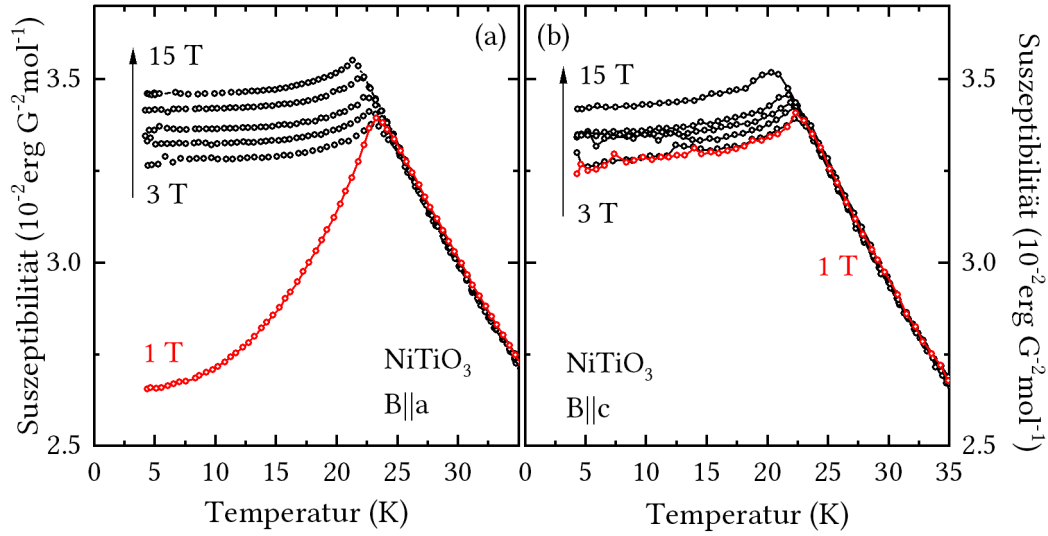
	Curie-Konstante C (erg K/G <sup>2</sup> )	Curie-Weiss Temperatur (K)	Anpassungsbereich (K)
NiTiO <sub>3</sub>	1,26(4)	−11(1)	100 bis 350
	1,23(4)	−8(4)	250 bis 350
CoTiO <sub>3</sub> (B  a)	4,62(6)	−2(2)	100 bis 350
	3,76(5)	−25(3)	200 bis 350
	3,46(4)	−35(3)	250 bis 350
CoTiO <sub>3</sub> (B  c)	5,5(2)	258(10)	100 bis 350
	5,0(2)	234(10)	200 bis 350
	4,1(2)	184(10)	250 bis 350

**Tabelle 3.7.:** Ergebnisse der Curie-Weiss-Anpassungen an statische Suszeptibilität-Daten, siehe Abbildung 3.43, von NiTiO<sub>3</sub> und CoTiO<sub>3</sub> in verschiedenen Temperaturbereichen.

von Pulverproben [68, 74, 79] und einkristallinen Proben [226] überein. Bei Temperaturen unterhalb von  $T = 70$  K zeigen die Suszeptibilitäten mit  $B||a$  und  $B||c$  weiter ein richtungsunabhängiges Verhalten, bis sie bei  $T = 23$  K einen Peak ausbilden. Unterhalb des Peaks weist die Suszeptibilität für  $B||c$  ein nahezu konstantes Verhalten auf. Die Suszeptibilität mit  $B||a$  zeigt hingegen ein deutlich stärkeres Fallen bis zur kleinsten gemessenen Temperatur von  $T = 2$  K.

Die statische magnetische Suszeptibilität von CoTiO<sub>3</sub> zeigt hingegen schon bei hohen Temperaturen eine starke Anisotropie für die Messungen mit  $B||a$  und  $B||c$ . Die Suszeptibilität für  $B||a$  ist deutlich größer als die der c-Achse. Anpassungen eines Curie-Weiss-Gesetzes an die jeweiligen Messdaten der verschiedenen Achsen zeigen eine starke Abhängigkeit der Anpassungsparameter an den gewählten Temperaturbereich der Anpassung, siehe Tabelle 3.7. Die verschiedenen Curie-Weiss-Gesetze sind in Abbildung 3.43 mit roten Linien dargestellt. Dies erklärt auch die stark schwankenden Literaturwerte, die für pulverförmige [68, 79, 150] und einkristalline Proben [226] existieren. Es lässt sich schlussfolgern, dass die Suszeptibilität bis  $T \approx 250$  K nicht in einer Molekularfeldtheorie beschrieben werden kann. Die beobachtete Anisotropie zwischen a-Achse und c-Achse ist somit nicht ausschließlich durch eine  $g$ -Faktor Anisotropie zu erklären. Mit sinkender Temperatur steigt die Suszeptibilität für beide Achsen an, bis sie jeweils bei  $T = 37$  K ein Maximum ausbildet. Ab diesem Punkt verhalten sich die Suszeptibilitäten ähnlich denen des NiTiO<sub>3</sub>. Die Suszeptibilität der c-Achse zeigt ein nahezu konstantes Verhalten und die der a-Achse ein starkes Fallen. Aus den Extremwerten der Ableitung  $\partial\chi T / \partial T$  wurden die Ordnungstemperaturen der Titanate bestimmt. Für NiTiO<sub>3</sub> ergibt sich eine Néel-Temperatur von  $T_N = 21,5(5)$  K und für CoTiO<sub>3</sub> ein Wert von  $T_N = 36,5(5)$  K.

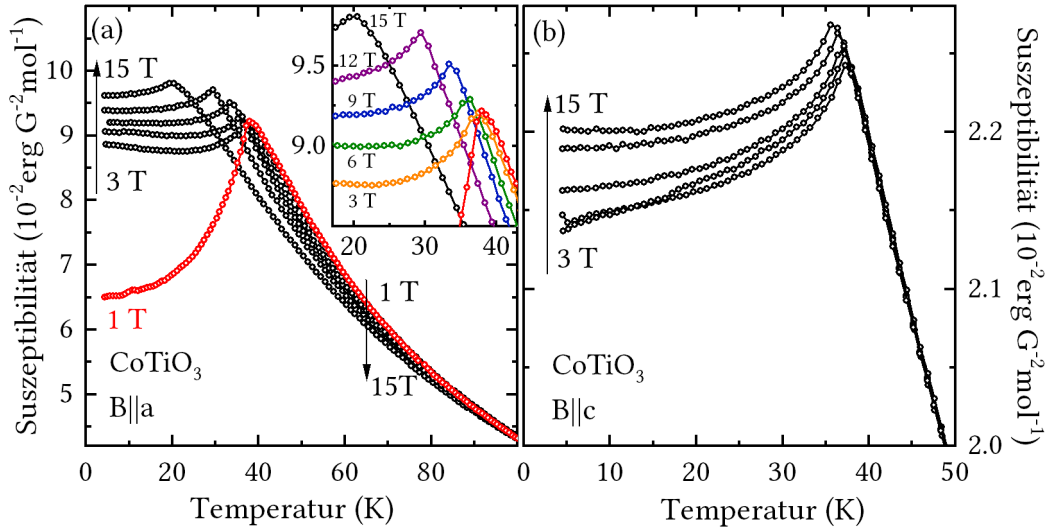
Der Einfluss von externen Magnetfeldern im Bereich von 3 T bis 15 T auf die statische magnetische Suszeptibilität ist in Abbildung 3.44 dargestellt. Die Messungen bei  $B = 1$  T sind zum Vergleich mit roten Datenpunkten in den Graphen eingezeichnet. Die Suszeptibilität



**Abbildung 3.44.:** Statische magnetische Suszeptibilität von  $\text{NiTiO}_3$  mit (a)  $B||a$  und (b)  $B||c$ . Rote offene Punkte geben die Messungen bei  $B = 1$  T wieder, schwarze offene Punkte Messungen bei Magnetfeldern von 3 T bis 15 T in 3 T Schritten.

für  $B||a$  (siehe Abbildung 3.44a) zeigt bei Temperaturen oberhalb von  $T_N(B = 1 \text{ T})$  keine signifikanten Abweichung zu den Messungen bei  $B = 1$  T. Der Peak, der mit dem Phasenübergang von der paramagnetischen zur antiferromagnetischen Phase assoziiert wird, verschiebt sich mit steigendem Magnetfeld zu kleineren Temperaturen. Unterhalb der Ordnungstemperatur unterscheiden sich die Ergebnisse bei  $B \geq 3$  T stark von den Messungen bei 1 T. Für  $B \geq 3$  T wird kein starkes Fallen der Suszeptibilität unterhalb von  $T_N$  beobachtet. Die Messungen für  $B||c$  folgen bei hohen Temperaturen den 1 T Messungen. Mit steigendem Magnetfeld verschiebt sich der Peak aus den 1 T Messungen zu kleineren Temperaturen. Die Suszeptibilität zeigt in der geordneten Phase ein nahezu konstantes Verhalten.

Die statischen magnetischen Suszeptibilitäten von  $\text{CoTiO}_3$  in Magnetfeldern im Bereich von 1 T bis 15 T sind in Abbildung 3.45 dargestellt. Durch Anlegen eines Magnetfeldes entlang der a-Achse werden bei hohen Temperaturen, oberhalb der Néel-Temperatur, deutliche Magnetfeldeffekte beobachtet. Die statische Suszeptibilität nimmt mit steigendem Magnetfeld ab. Mit sinkender Temperatur zeigt die Suszeptibilität einen Peak, der sich mit steigendem Magnetfeld zu kleineren Temperaturen verschiebt. Diese Peaks, die mit dem Phasenübergang von der paramagnetischen Phase bzw. kurzreichweitig geordneten Phase in die langreichweitig geordnete Phase einhergehen, sind im Einschub von Abbildung 3.45a vergrößert dargestellt. Unterhalb des Peaks bei Magnetfeldern von  $B \geq 3$  T weist die Suszeptibilität wie in  $\text{CoTiO}_3$ , ein nahezu konstantes Verhalten auf. Für externe Magnetfelder entlang der c-Achse oberhalb von  $T_N$  weist die Suszeptibilität ein magnetfeldunabhängiges Verhalten bis  $B = 15$  T auf. Mit fallender Temperatur kommt es, wie bei der c-Achse des  $\text{CoTiO}_3$ , zur Verschiebung des Maximums der Suszeptibilität zu kleineren Temperaturen mit steigendem Magnetfeld. Unterhalb dieses Peaks fällt die Suszeptibilität jeweils bis zur kleinsten

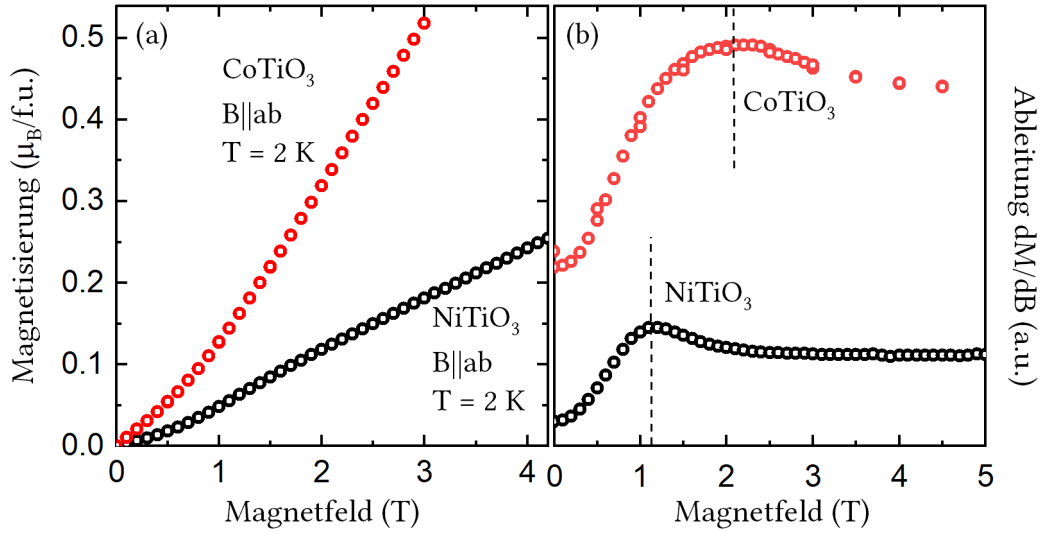


**Abbildung 3.45.:** Statische magnetische Suszeptibilität von CoTiO<sub>3</sub> mit (a)  $B||a$  und (b)  $B||c$ . Rote offene Punkte geben die Messungen bei  $B = 1$  T wieder, schwarze offene Punkte Messungen bei Magnetfeldern von 3 T bis 15 T in 3 T Schritten. Einschub zeigt den Temperaturausschnitt von 20 K bis 40 K.

gemessenen Temperatur von  $T = 4,2$  K leicht ab.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Magnetisierung in externen Magnetfeldern entlang der a-Achse wurden Magnetisierungs-Messungen in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes bei  $T = 2$  K in statischen Feldern durchgeführt, siehe Abbildung 3.46a. Bei kleinen Magnetfeldern wird eine Linkskrümmung der Magnetisierung beobachtet. Zur Quantifizierung der Krümmung wurde die Ableitung der Magnetisierung nach dem externen Magnetfeld  $\partial M/\partial B$ , siehe Abbildung 3.46b, berechnet. Es lässt sich jeweils ein breiter Peak in der Ableitung und ein anschließend konstantes Verhalten beobachten. Der Maximalwert des Peaks liegt für NiTiO<sub>3</sub> bei  $B = 1,13(8)$  T und für CoTiO<sub>3</sub> bei  $B = 2,1(3)$  T. Dieses Verhalten ist typisch für das Überwinden einer Energiebarriere, wie einer magnetokristallinen Anisotropie in einem Spin-Flop Übergang. Typisch für einen Spin-Flop Szenario ist ebenfalls der lineare Verlauf der Magnetisierung oberhalb der Krümmung, der extrapoliert durch den Koordinatenursprung verläuft. Die Breite des Übergangs, vor allem in der CoTiO<sub>3</sub> Probe, spricht gegen ein Spin-Flop Szenario bzw. für eine Ausrichtung des Kristalls, verkippt zur leichten Magnetisierungs-Achse. Messungen in der ab-Ebene mit Magnetfeldern entlang der b-Achse, der a'-Achse ( $\langle 110 \rangle$ ) und der b'-Achse ( $\langle \bar{1}10 \rangle$ ) (siehe Anhang A.1) zeigen jedoch den gleichen Verlauf der Magnetisierung wie die a-Achse. Es kann sich somit nicht um einen einfachen Spin-Flop eines Zwei-Untergitter-Antiferromagneten handeln. Dieses Verhalten wird als eine komplexere Spin-Reorientierung, die in der ab-Ebene stattfindet, interpretiert. Ein komplexerer Spin-Grundzustand, als ein Zwei-Untergitter-Antiferromagnet, oder antiferromagnetische Domänen können einen solchen Phasenübergang hervorrufen. Die Phasengrenze dieser Spin-Reorientierung wird im Folgenden beim Maximum der Ableitung

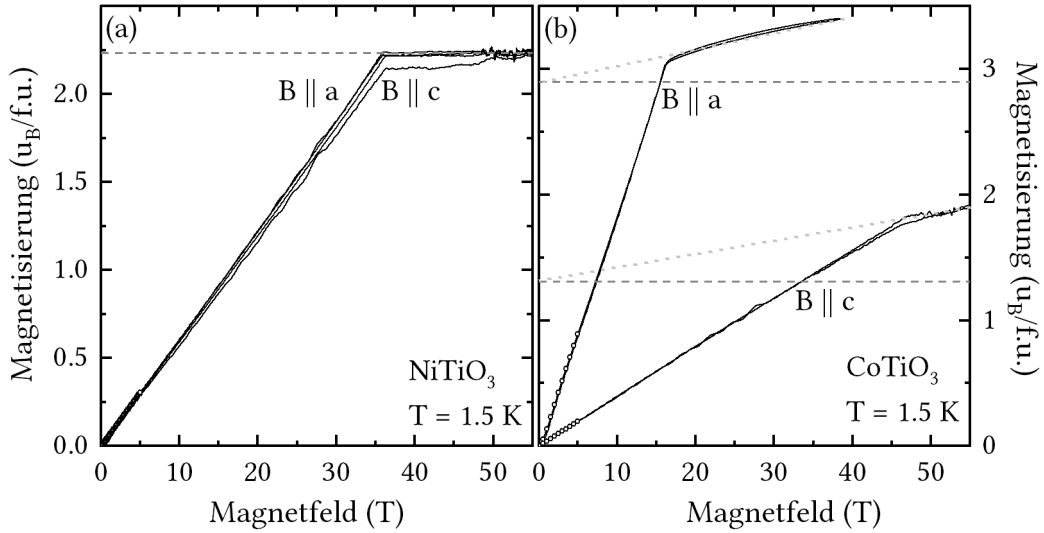




**Abbildung 3.46.:** (a) Magnetisierung von  $\text{NiTiO}_3$  und  $\text{CoTiO}_3$  als Funktion des externen Magnetfeldes, bei  $T = 2 \text{ K}$  bis  $B = 5 \text{ T}$ . (b) Ableitung der Magnetisierung, vertikale unterbrochene Linien deuten die Spin-Reorientierungs-Felder  $B_C$  von  $\text{NiTiO}_3$  ( $B_C = 1,13(8) \text{ T}$ ) und  $\text{CoTiO}_3$  ( $B_C = 2,1(3) \text{ T}$ ) an.

$\partial M/\partial B$  definiert. Für Magnetfelder entlang der c-Achse bis  $15 \text{ T}$  wurde sowohl für  $\text{NiTiO}_3$ , als auch für  $\text{CoTiO}_3$  ein lineares Verhalten ohne Hinweise auf die Spin-Reorientierung bei  $T = 2 \text{ K}$  beobachtet.

Das Verhalten der Magnetisierung in gepulsten Magnetfeldern bis  $B = 60 \text{ T}$  bei  $T = 1,5 \text{ K}$  ist in Abbildung 3.47a für  $\text{NiTiO}_3$  und 3.47b für  $\text{CoTiO}_3$  dargestellt. Die Magnetisierung der  $\text{NiTiO}_3$  Probe weist für  $B \parallel c$  ein lineares Verhalten bis zur Sättigung der Magnetisierung bei  $B_{\text{Sat}} = 36(1) \text{ T}$  auf. Für  $B \perp c$  kann oberhalb der Spin-Reorientierung das gleiche Verhalten beobachtet werden. Die Sättigungs-Magnetisierung für alle drei Achsen, gekennzeichnet mit einer gestrichelten horizontalen Linie, beträgt  $M = 2,23(5) \mu_B/\text{f.u.}$ . Unter der Annahme eines Gesamtdrehimpulses der Ni-Spins von  $S = 1$  ergibt sich somit ein  $g$ -Faktor von  $g = 2,23(5)$ . Dieser Wert stimmt gut mit dem  $g$ -Faktor, ermittelt aus dem Curie-Weiss-Gesetz, von  $g = 2,24(4)$  überein. Die Magnetisierungs-Messungen für  $\text{CoTiO}_3$  mit externen Magnetfeldern in der  $ab$ -Ebene bzw. entlang der c-Achse weisen eine starke Anisotropie auf. Die Messungen für  $B \perp c$  zeigen oberhalb der Spin-Reorientierung, bis zur Sättigung der Magnetisierung bei einem Magnetfeld von  $B_{\text{Sat}} = 16,3(5) \text{ T}$ , ein lineares Verhalten. Oberhalb des Sättigungs-Magnetfeldes  $B_{\text{Sat}}$  steigt die Magnetisierung weiter stetig an. Dieser Anstieg wird dem Van Vleck-Paramagnetismus der Co-Ionen zugeschrieben. Die Magnetisierung mit  $B \parallel c$  verläuft ebenfalls linear bis zur Sättigung der Magnetisierung bei  $B_{\text{Sat}} = 46(1) \text{ T}$ . Sie steigt jedoch nicht so stark an wie für  $B \perp c$ . Es wird gleichfalls ein Van Vleck-Beitrag zur Magnetisierung oberhalb der Sättigungs-Magnetisierung beobachtet. Eine lineare Anpassung dieses Beitrages liefert  $\chi_{\text{vv}} = 1,1(1) \cdot 10^{-2} \mu_B/\text{T}$ . Vergleiche mit Literaturwerten  $\chi_{\text{vv}} = 1,8 \cdot 10^{-2} \mu_B/\text{T}$  [188] und  $\chi_{\text{vv}} = 1,6 \cdot 10^{-2} \mu_B/\text{T}$  [190] für Van



**Abbildung 3.47.:** Magnetisierung von (a)  $\text{NiTiO}_3$  und (b)  $\text{CoTiO}_3$  als Funktion des externen Magnetfeldes in gepulsten Magnetfeldern, bei  $T = 1,5 \text{ K}$ . Horizontale gestrichelte Linien zeigen die Sättigungs-Magnetisierung der jeweiligen Kristallrichtung. Gepunktete Linien sind lineare Anpassungen an die Magnetisierung oberhalb der Sättigung.

Vleck-Paramagnetismus in Co-Ionen mit einer zweifachen formalen Oxidation im *high spin* Zustand zeigen eine akzeptable Übereinstimmung. Eine Quantifizierung des Van Vleck-Paramagnetismus in der ab-Ebene ist nicht ohne Weiteres möglich, da die Messdaten eine deutliche Rechtskrümmung aufweisen. Mosaizität kann als Ursache der Rechtskrümmung ausgeschlossen werden, da eine Winkelabweichung von  $\alpha = 5^\circ$  lediglich eine Änderung des Sättigungs-Magnetfeldes von  $\Delta B = 70 \text{ mT}$  nach sich zieht. Der Ursprung der Rechtskrümmung lässt sich somit nicht eindeutig klären. Eine lineare Anpassung bei hohen Feldern, die die Rechtskrümmung nicht berücksichtigt, ergibt eine Van Vleck-Suszeptibilität von  $\chi_{\text{vv}} = 1,3(5) \cdot 10^{-2} \mu_{\text{B}}/\text{T}$ . Dieser, von der ab-Ebene abweichende Wert der Suszeptibilität, könnte auf einen anisotropen Van Vleck-Beitrag hindeuten, wie er in anderen Systemen in der Literatur beschrieben wird [212]. Durch die Rechtskrümmung ergibt sich für die lineare Anpassung ein großer Fehler. Eine genauere Analyse ist somit nicht möglich. Mit den Van Vleck-Korrekturen der Daten ergeben sich die Sättigungs-Magnetisierungen mit  $B||c$  von  $M_{\text{Sat}} = 1,31(2) \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$  und für  $B \perp c$  die Sättigungs-Magnetisierung von  $M_{\text{Sat}} = 2,89(7) \mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ . Dieser große Unterschied der Sättigungs-Magnetisierung und somit des effektiven Momentes in den verschiedenen Richtungen wurde ebenfalls in den statischen Suszeptibilitäten (Abbildung 3.43) deutlich. Die große Anisotropie lässt den Schluss zu, dass die Annahme eines vollständig *gequenchten* orbitalen Momentes eine schlechte Approximation darstellt.

Im Folgenden wird ein Co-Ion in einem oktaedrischen Kristallfeld diskutiert. Der Bahndrehimpuls des Co-Spins ist dabei nur teilweise *gequencht*. Es zeigt sich, dass die zwölf-fache Multiplizität der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen in einem oktaedrischen Kristallfeld in ein Dublett- ein



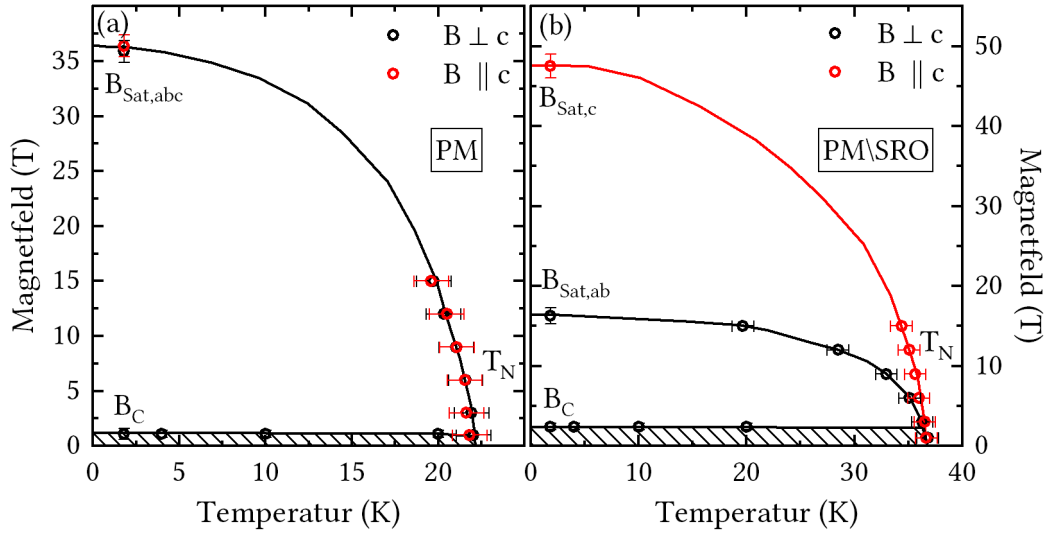
Quartett- und ein Sextett-Zustand aufspaltet, wobei der Dublett-Zustand den Grundzustand darstellt. Diesem wird ein fiktiver Drehimpuls von  $\tilde{J} = 1/2$  zugeordnet. Für den  $g$ -Faktor des Bahndrehimpulses wird  $\tilde{g}_1 = -3/2$  angenommen, womit sich ein effektiver isotroper  $g$ -Faktor für den Dublett-Zustand von  $\tilde{g} = 5/3 g_s - 2/3 \tilde{g}_1 = 4,333$  ergibt. Ändert sich der Ebenenabstand der Co- bzw. Ti-Ebenen, kommt es zu einer trigonalen Verzerrung des oktaedrischen Kristallfeldes der Co-Ionen, da die  $\text{CoO}_6$ -Oktaeder schief in den Ebenen liegen. Durch eine trigonale-Verzerrungen erhält der  $g$ -Faktor einen anisotropen Charakter. Die trigonale-Verzerrungen bzw. der Co-Ti-Abstand führt zu einer Änderung des effektiven  $g$ -Faktors der ab-Ebene, da es zur Beimischung angeregter Zustände kommt [2]. Bei einer trigonalen Verzerrung durch die der Co-Ti-Abstand kleiner als im oktaedrischen Fall ist, ergibt sich für die  $g$ -Faktoren [2]

$$g_{ab} = \frac{5}{3}g_s - \frac{2}{3}\tilde{g}_1 + \frac{4\sqrt{5}a}{3}(2g_s - \tilde{g}_1) \quad (3.22)$$

$$g_c = \frac{5}{3}g_s - \frac{2}{3}\tilde{g}_1 - \frac{2\sqrt{5}a}{3}(2g_s - \tilde{g}_1) \quad (3.23)$$

Dabei gibt  $a$  die Beimischung des ersten angeregten Zustandes, einem Quartett-Zustandes, zu dem Dublett-Grundzustand an und legt somit den Grad der Anisotropie fest. Die  $g$ -Faktoren  $g_{ab} = 5,7(2)$  und  $g_c = 2,62(4)$  wurden aus den korrigierten Sättigungs-Magnetisierungen bestimmt. Mit dem Spin  $g$ -Faktor  $g_s = 2$  erhält man für den Mischungsfaktor  $a = 0,16(5)$  und für den effektiven  $g$ -Faktor des Bahndrehimpulses  $\tilde{g}_1 = -0,51(20)$ . Die Anisotropie liegt nahe einem typischen Wert von  $a \approx 0,2$  für Co-Komplexe [126]. Aus dem verminderten effektiven  $g$ -Faktor  $\tilde{g}_1$ , der einen extremalen Wert von  $\tilde{g}_1 = -3/2$  annehmen kann, lässt sich signifikantes aber nicht vollständiges *quenching* schlussfolgern. Aus den Sättigungs-Magnetisierungen werden weiterhin die erwarteten Curie-Weiss-Konstanten berechnet. Es ergibt sich die Curie-Weiss-Konstante in der Ebene ( $B \perp c$ ) von  $C = 1,05(1) \text{ ergK/G}^2$  und in c-Richtung ( $B \parallel c$ )  $C = 0,215(7) \text{ ergK/G}^2$ . Diese sind deutlich kleiner als die aus den Curie-Weiss-Anpassungen abgeschätzten Curie-Konstanten (Tabelle 3.7). Diesen Unterschied kann man auf die nicht idealen Curie-Weiss-Anpassungen oder ein unterschiedliches effektives Moment bei kleinen Temperaturen und großen Magnetfeldern bzw. hohen Temperaturen und kleinen Magnetfeldern zurückführen.

Zur Zusammenfassung der Magnetisierungs-Daten und der ermittelten Phasenübergänge ist das magnetische-Phasendiagramm für  $\text{NiTiO}_3$ , in Abbildung 3.48a und für  $\text{CoTiO}_3$  in Abbildung 3.48 dargestellt. In beiden Titanaten wurde bei kleinen Feldern ein nahezu temperaturunabhängiger Phasenübergang, hier mit  $B_C$  gekennzeichnet, in der ab-Ebene gefunden. Ein externes Magnetfeld unterdrückt in beiden Titanaten die antiferromagnetische Ordnung. Die Phasengrenze zwischen paramagnetischer und antiferromagnetischer Phase ist dabei für  $\text{NiTiO}_3$  isotrop. In  $\text{CoTiO}_3$  zeigt diese Phasengrenze hingegen ein stark anisotropes Verhalten, so dass die Magnetisierung in der ab-Ebene ( $B \perp c$ ) eher sättigt



**Abbildung 3.48.:** Magnetisches-Phasendiagramm von (a)  $\text{NiTiO}_3$  und (b)  $\text{CoTiO}_3$ . In rot sind die Phasengrenzen für  $B||a$  und in schwarz die Phasengrenzen für  $B||c$  dargestellt. Linien dienen der optischen Führung. PM kennzeichnet die paramagnetische und SRO die möglicherweise kurzreichweitig geordnete Phase.

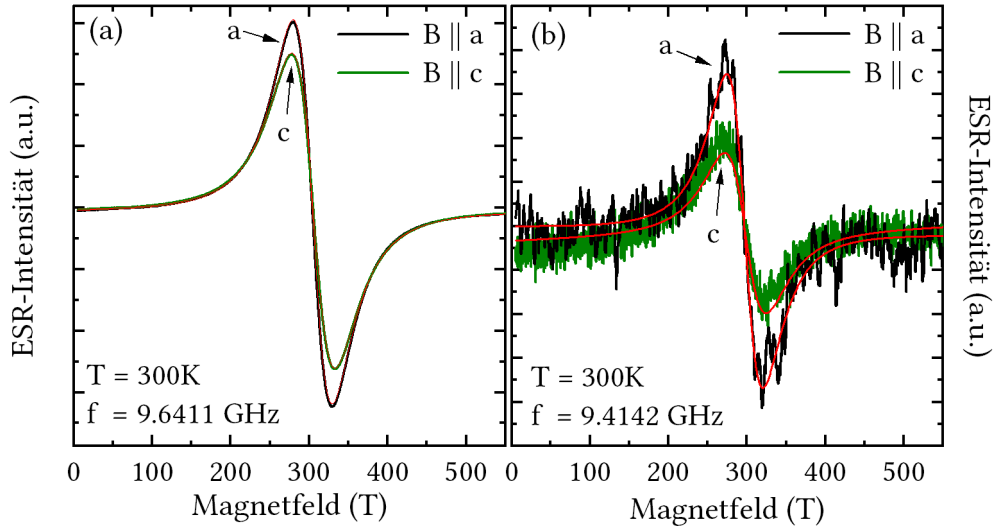
als in c-Richtung ( $B||c$ ). Zur Analyse der Anisotropie und der  $g$ -Faktoren wurden X-Band Elektronenspinresonanz-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

### 3.6.3. X-Band Elektronenspinresonanz

Die  $\text{CoTiO}_3$  Proben zeigten keine Resonanzen in der paramagnetischen Phase oberhalb der Néel-Temperatur, wie aus vorangegangenen Elektronenspinresonanz-Messungen erwartet [200].

Elektronenspinresonanz-Transmissionsspektren der einkristallinen  $\text{NiTiO}_3$  Probe bei Raumtemperatur und Frequenzen im X-Band<sup>36</sup> Bereich mit dem externen Magnetfeld parallel zur a- und c-Richtung sind in Abbildung 3.49a dargestellt. Die Resonanzen können mit Lorentzkurven beschrieben werden. Die Anpassungsparameter für die Kurven ergeben ein Resonanzfeld für die a-Achse von  $B_{\text{res,a}} = 304,3(1)$  mT und für die c-Achse von  $B_{\text{res,c}} = 305,3(1)$  mT, sowie Linienbreiten von  $\Delta B_a = 42,41(1)$  mT in a-Richtung und  $\Delta B_c = 48,32(1)$  mT in c-Richtung. Unter der Annahme einer paramagnetischen Resonanz ohne Einzelionen-Anisotropie können die  $g$ -Faktoren für beide Richtungen berechnet werden. Für  $B||a$  ergibt sich ein  $g$ -Faktor von  $g_a = 2,262(1)$  und für  $B||c$  ergibt sich ein  $g$ -Faktor von  $g_c = 2,253(1)$ . Diese, aus den Elektronenspinresonanz-Messungen ermittelten  $g$ -Faktoren, stimmen gut mit den  $g$ -Faktoren der Curie-Weiss-Anpassungen und der Sättigungs-Magnetisierung überein. Der Unterschied in der Linienbreite kann durch Relaxationseffekte oder *Exchange Narrowing* zustande kommen. Im Fall von Relaxation, rela-

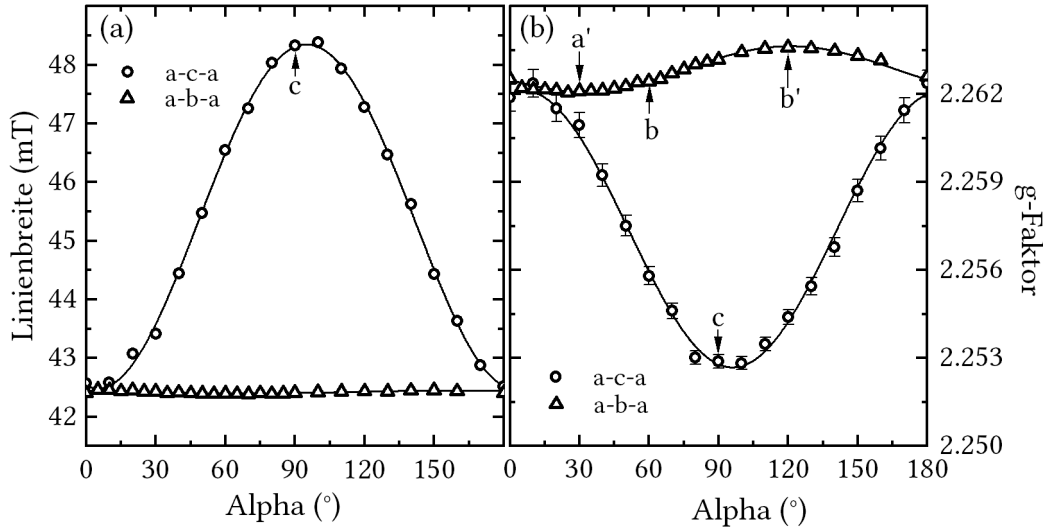
<sup>36</sup> Die Resonanzmode der Resonanzkammer mit dem  $\text{NiTiO}_3$  Kristall lag bei  $f = 9,6411$  GHz



**Abbildung 3.49.:** Erste Ableitung der Transmission der X-Band Elektronenspinresonanz-Messungen für Magnetfelder  $B \parallel a$  und  $B \parallel c$  bei Raumtemperatur  $T \approx 300$  K für (a) in Faraday Anordnung ( $B \parallel B_{\text{MW}}$ ) und (b) in Voigt Anordnung ( $B \perp B_{\text{MW}}$ )

xieren die Ni-Spins in a-Richtung langsamer als in c-Richtung. Da bei Raumtemperatur Spin-Gitter-Interaktionen ( $T_1$ ) die Relaxation dominieren, kann eine größere Spin-Gitter-Kopplung in c-Richtung als in a-Richtung gefolgert werden. Es wurde ebenfalls ein deutlicher Intensitätsunterschied zwischen den Messungen der a-Achse und der c-Achse beobachtet. Diesen Unterschied erwartet man nicht, da die magnetische Suszeptibilität bei Raumtemperatur ein isotropes Verhalten aufweist. Der Qualitätsfaktor der Resonanzkammer zeigt nur geringe Änderungen mit der Kristallorientierung und erklärt diese Unterschiede nicht. Eine mögliche Ursache für die Diskrepanz könnte die Kristallform sein, da die gemessenen Kristalle eine große räumliche Ausdehnung besitzen. Um kurzreichweitige Ordnung oder eine anisotrope Suszeptibilität auszuschließen, wurden Messungen in Voigt Geometrie durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abbildung 3.49 dargestellt. Das Spektrum weist ein deutlich schlechteres Signal zu Rausch Verhältnis, als die Spektren gemessen in Faraday Anordnung auf, da der Qualitätsfaktor des Resonators bei dieser Mode deutlich kleiner ist. Die Spektren gemessen in Voigt Anordnung zeigen jedoch dasselbe qualitative Verhalten, wie die Spektren gemessen in Faraday Anordnung, weshalb der Intensitätsunterschied zwischen den Messungen mit  $B \parallel a$  und  $B \parallel b$  auf die Probengeometrie zurückgeführt wird.

Um die  $g$ -Faktor Anisotropie und die Anisotropie der Linienbreite weiter zu charakterisieren, wurden winkelabhängige X-Band Messungen bei Raumtemperatur in Faraday Konfiguration durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.49 dargestellt. Der Winkel  $\alpha$  gibt den Winkel zwischen der a-Achse ( $\alpha = 0^\circ$ ) und der c-Achse ( $\alpha = 90^\circ$ ) bzw. den Winkel zwischen a-Achse ( $\alpha = 0^\circ$ ) und der b-Achse ( $\alpha = 60^\circ$ ) an. Die Linienbreite in der ab-Ebene weist eine geringe Winkelabhängigkeit auf, die jedoch keine Signifikanz besitzt. Die Winkel-



**Abbildung 3.50.:** Winkelabhängigkeit der (a) Linienbreite und (b) des  $g$ -Faktors aus X-Band Messungen bei einer Rotation um  $\alpha = 180^\circ$  von der  $a$ -Achse ( $\alpha = 0^\circ = 180^\circ$ ) über die  $c$ -Achse ( $\alpha = 90^\circ$ ) und einer Rotation von  $a$ -Achse ( $\alpha = 0^\circ = 180^\circ$ ) über die  $b$ -Achse ( $\alpha = 60^\circ$ ). Durchgezogene Linien sind Anpassungen der Funktionen 3.24 an die Daten.

abhängigkeit der Linienbreite in der  $ac$ -Ebene folgt einem typischen Verhalten [2, 43] und wird durch die Gleichung

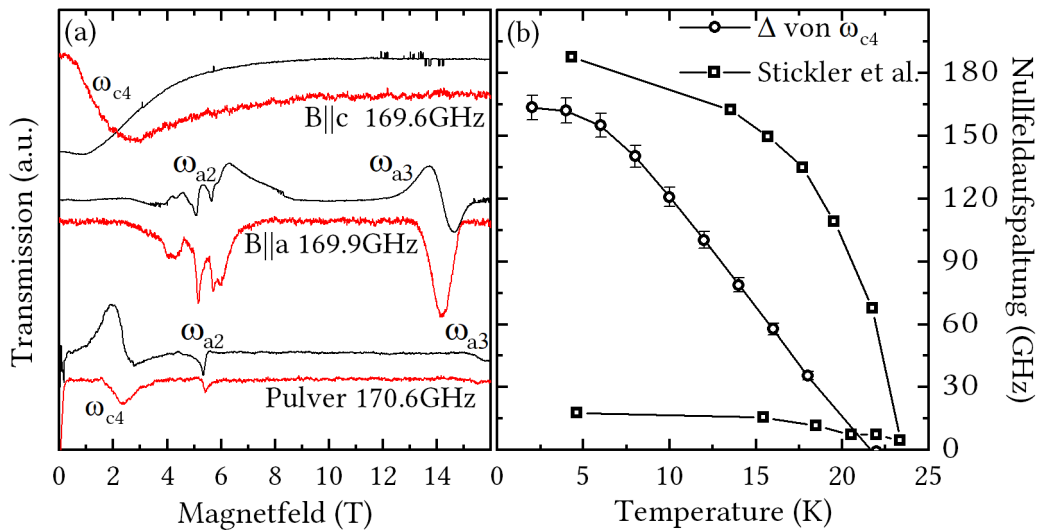
$$\Delta B(\alpha) = \sqrt{(\Delta B_{\min} \sin(\alpha + \phi))^2 + (\Delta B_{\max} \cos(\alpha + \phi))^2} \quad (3.24)$$

beschrieben. Dabei gibt  $\phi$  eine lineare Verschiebung des Winkels  $\alpha$  an. Die Anpassung der Funktion 3.24 ergibt ein  $\phi$  von wenigen Grad. Diese kleine Winkelabweichung wird einer Verkipfung des Kristalls zugeschrieben, die beim Einbau des Kristalls in das Spektrometer erfolgte. Weiterhin ergibt die Anpassung die schon genannten Parameter für  $\Delta B_{\min} = \Delta B_a$  und  $\Delta B_{\max} = \Delta B_c$ . Die Winkelabhängigkeit des  $g$ -Faktors in der  $ab$ -Ebene zeigt eine geringe Änderung des  $g$ -Faktors mit dem Winkel, bei der die  $a$ -Achse und die  $b$ -Achse den gleichen  $g$ -Faktor aufweisen. Diese Winkelabhängigkeit entsteht nicht durch eine Verkipfung, da in diesem Fall die Winkelabhängigkeit der Linienbreite eine deutlichere Ausprägung zeigen würde. Eine Anpassung der Winkelabhängigkeit des  $g$ -Faktors in der  $ab$ -Ebene kann ebenfalls mit Gleichung 3.24 durchgeführt werden, indem man  $\Delta B_{\min, \max}$  durch  $g_{\min, \max}$  ersetzt. Eine solche Anpassung ergibt eine Verschiebung des Winkels um  $\phi = 59(2)^\circ$ . Somit treten die maximalen  $g$ -Faktoren in  $b'$ -Richtung ( $\langle \bar{1}10 \rangle$ ) mit  $g_{b'} = 2,263(1)$  und in  $a'$ -Richtung ( $\langle 110 \rangle$ ) mit  $g_{a'} = 2,262(1)$  auf<sup>37</sup>. Die Anisotropie des  $g$ -Faktors in der Ebene deutet auf zusätzliche Kristallverzerrungen in der  $ab$ -Ebene hin, da aus einem rein trigonal verzerrten oktaedrischen Ligandenfeld ein isotroper  $g$ -Faktor in der Ebene resultiert [2].

<sup>37</sup> Der Fehler der  $g$ -Faktoren ist an dieser Stelle durch systematische Fehler und nicht statistische Fehler dominiert. Aus diesem Grund kann ein isotroper  $g$ -Faktor in der Ebene ausgeschlossen werden.

Diese Verzerrungen beobachtete man in Röntgendiffraktometrie-Experimenten nicht. Die Existenz von zusätzlichen Verzerrungen würde ebenfalls eine Verminderung der Kristallsymmetrie  $R\bar{3}$  voraussetzen, da  $a = b$  für  $R\bar{3}$  gilt. Die Anpassung der Winkelabhängigkeit des  $g$ -Faktors von der  $a$ - zur  $c$ -Achse liefert die gleiche Winkelverschiebung  $\phi$  wie die Anpassung der Linienbreite in der  $ac$ -Ebene. Die ermittelten extremalen  $g$ -Faktoren sind  $g_a = 2,262(1)$   $g_c = 2,253(1)$ . Die Anisotropie deutet auf eine leichte trigonale Verzerrung der  $\text{NiO}_6$ -Oktaeder hin. Literaturwerte für Ni-Ionen in einer trigonal verzerrten Umgebung, wie beispielsweise für Ni-Ionen in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gitter, weisen einen Unterschied der  $g$ -Faktoren  $g_{||} - g_{\perp} = 0,0095$  auf [125, 132]. Dieser Wert stimmt gut mit dem hier beobachteten Wert von  $g_a - g_c = 0,009(1)$  überein. Zur Bestimmung der Anisotropie und der  $g$ -Faktoren in der magnetisch geordneten Phase von  $\text{NiTiO}_3$  und  $\text{CoTiO}_3$  wurden Elektronenspinresonanz-Messungen bei hohen Frequenzen und hohen Magnetfeldern durchgeführt.

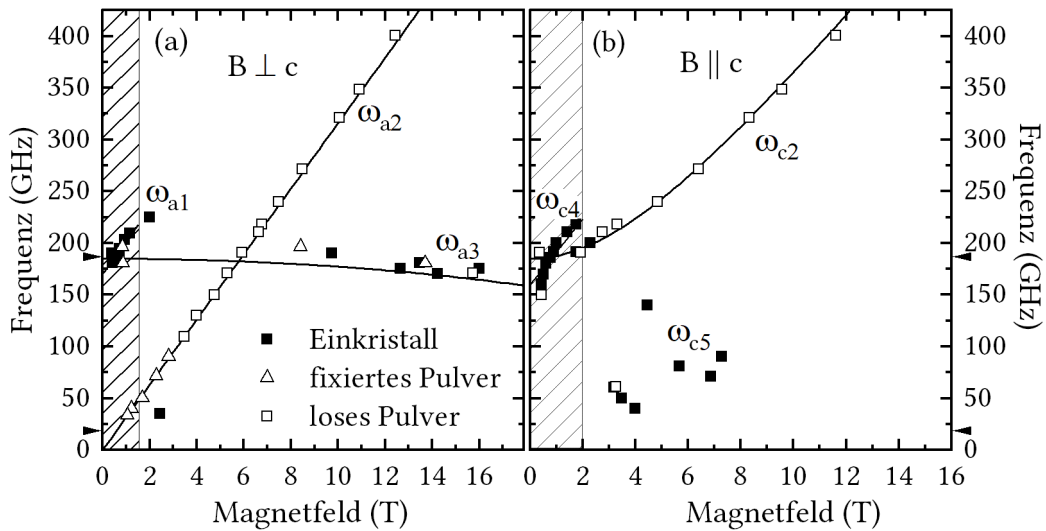
### 3.6.4. Hochfrequenz- und Hochfeld-Elektronenspinresonanz von $\text{NiTiO}_3$



**Abbildung 3.51.:** (a) Vergleich von Elektronenspinresonanz-Transmissionsspektren des  $\text{NiTiO}_3$  bei  $f \approx 170$  GHz eines Einkristalls mit  $B||c$  bzw.  $B||a$  und einer ungeordneten Pulverprobe, ohne Phasenkorrektur,  $\omega_{a2,a3,c4}$  bezeichnet die Zuordnung der Resonanzen zu den Resonanzmoden, siehe Abbildung 3.52. (b) Temperaturabhängigkeit der Nullfeldaufspaltung für  $B \perp c$  und  $B||c$  nach [200] und berechnete Nullfeldaufspaltung der Resonanz  $\omega_{c4}$ , siehe Text.

Elektronenspinresonanz-Transmissionsspektren des  $\text{NiTiO}_3$  mit  $B||c$ ,  $B||a$  und einer zufällig verteilten Pulverprobe sind in Abbildung 3.51a in schwarz und die zugehörige Phase in rot dargestellt. Die Spektren wurden bei einer Frequenz von  $f \approx 170$  GHz in der magnetisch geordneten Phase gemessen. Die Einkristallspektren zeigen Resonanzen mit deutlichen Walker Moden [66, 83, 222]. Der Vergleich der Einkristallspektren mit Spektren des Pulvers erlaubt es dennoch die Resonanzfelder eindeutig zu bestimmen. Die Einkristallspektren mit

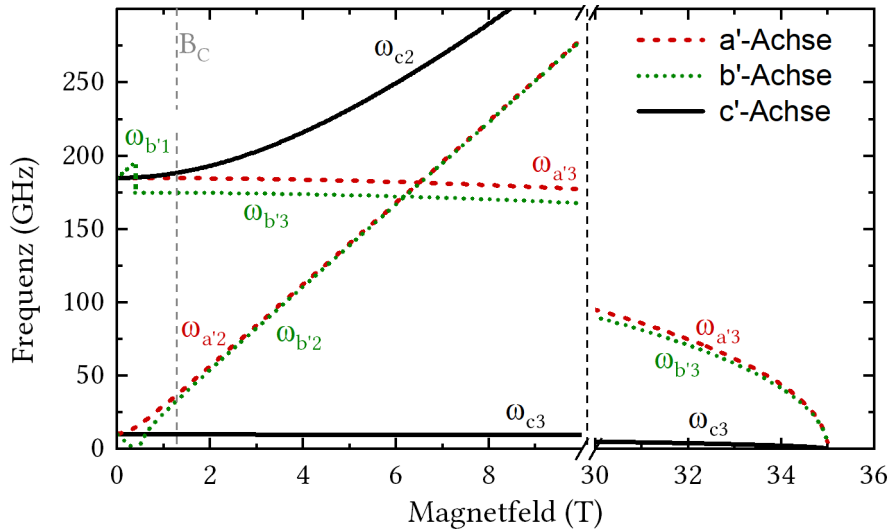
$B||c$  zeigen bei kleinen Feldern von  $B \approx 1,5$  T eine breite Resonanz, die im Folgenden mit  $\omega_{c4}$  bezeichnet wird. Diese Resonanz findet sich ebenfalls in den Pulverspektren wieder, jedoch ist sie in den Pulverspektren deutlich schärfer. Das Spektrum mit  $B||a$  zeigt eine Resonanz bei  $B \approx 5$  T. Diese Resonanz ( $\omega_{a2}$ ) weist eine komplexe Unterstruktur auf, die der Probengeometrie zugeschrieben wird. Eine weitere Resonanz  $\omega_{a3}$ , welche um  $180^\circ$  phasengemischt ist, zeigt sich bei hohen Feldern von circa  $B = 14,2$  T. Spektren der Pulverproben weisen diese Resonanzen ebenfalls auf. Die Resonanzen besitzen im Gegensatz zu den Einkristallspektren keine Unterstruktur. Besonders wird  $\omega_{a2}$  bei  $B = 5,2$  T als scharfer Peak beobachtet. Die Resonanz  $\omega_{a3}$  zeigt sich am oberen Limit des Magnetfeldbereiches. Die Verschiebung der Resonanz zu höheren Magnetfeldern im Vergleich zu den Einkristallmessungen ist auf die leicht höhere Frequenz für die Pulver-Messung zurückzuführen. Die Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz liefert die gleichen Ergebnisse für  $B||b$  wie für  $B||c$ . Aus diesem Grund wird nicht weiter auf die Resultate dieser Messungen eingegangen.



**Abbildung 3.52.:** Frequenz-Magnetfeld-Diagramm, konstruiert aus den Elektronenspinresonanz-Messungen bei  $T = 4$  K mit (a)  $B||a$  und (b)  $B||c$ . Pfeile an den Skalenrändern geben die gemessenen Nullfeldaufspaltungen von  $[200]$  wieder. Durchgezogene Linien siehe Text.

Zur Zusammenfassung der Resonanzfelder wird das Frequenz-Magnetfeld-Diagramm konstruiert, dargestellt in [Abbildung 3.52](#). Es zeigt in der  $ab$ -Ebene ( $B \perp c$ ) drei Resonanzzweige. Der erste Resonanzweig  $\omega_{a2}$  weist ein lineares Verhalten auf, das sich über den gesamten gemessenen Bereich von 30 GHz bis 400 GHz erstreckt. Eine Extrapolation dieses Resonanzzweiges zu einer Frequenz von 0 GHz führt durch den Koordinatenursprung. Die Resonanz  $\omega_{a1}$  wird nur bei Feldern unterhalb von  $B \leq 2$  T beobachtet. Diese Resonanz zeigt ebenfalls ein lineares Verhalten und besitzt eine Nullfeldaufspaltung von  $\Delta = 170(5)$  GHz. Die dritte Resonanz  $\omega_{a3}$  lässt sich nur bei großen Magnetfeldern von  $B \geq 8$  T beobachten. Sie ist sensitiv gegenüber Frequenzänderungen (siehe [Abbildung 3.51](#)). In  $c$ -Richtung ( $B||c$ ) wur-

den zwei Resonanzzweige und Resonanzen, die sich keinem Resonanzweig zuordnen lassen, beobachtet. Wie in der ab-Ebene zeigt sich ein Resonanzweig  $\omega_{c4}$  unterhalb von  $B \leq 2$  T. Dieser weist jedoch kein lineares Verhalten auf, wodurch eine exakte Bestimmung einer möglichen Nullfeldaufspaltung ohne ein Modell nicht möglich ist. Eine lineare Anpassung oberhalb von  $B \geq 1$  T ergibt eine extrapolierte Nullfeldaufspaltung von  $\Delta = 160(10)$  GHz. Eine weitere Resonanz  $\omega_{c2}$  wird oberhalb von  $f \geq 190$  GHz beobachtet. Die Resonanzen  $\omega_{c5}$  bilden keinen Resonanzweig und werden ausschließlich unterhalb von  $f \leq 150$  GHz beobachtet. Die Pfeile an den Achsen von Abbildung 3.52 markieren die in der Literatur ermittelten Anregungslücken bei  $T \approx 4,4$  K von  $\Delta_1 \approx 15$  GHz und  $\Delta_2 \approx 187$  GHz. Die Nullfeldaufspaltung  $\Delta_2$  passt gut zu den beobachteten Nullfeldaufspaltungen der Resonanzen  $\omega_{a2}$ ,  $\omega_{a3}$  und  $\omega_{c2}$ . Die Nullfeldaufspaltung  $\Delta_1$  wurde hingegen nicht beobachtet, da  $\Delta_1$  außerhalb des Messbereichs liegt.



**Abbildung 3.53.:** Theoretisches Frequenz-Magnetfeld-Diagramm erstellt aus Elektronenspinresonanz Messungen, siehe Abbildung 3.52. Linien zeigen antiferromagnetische Resonanzen eines Zwei-Untergittermodells, siehe Gleichungen 3.25 bis 3.31.  $B_c$  gibt das Magnetfeld der Spin-Reorientierung an.

Aus Neutronenstreuungs-Daten ist bekannt, dass die Spins in Zwei-Untergittern ordnen [189]. Die Resonanzzweige sollten sich folglich in einem Zwei-Untergitter antiferromagnetischen Resonanz Modell beschreiben lassen. In einem solchen Modell ergeben sich die Resonanzzweige [69, 92, 105], mit der c-Achse der harten Magnetisierungs-Achse und der



a'-Achse der intermediären Achse, als

$$\omega_{a'2} = \sqrt{(gu_B B)^2 + \Delta_1^2} \quad (3.25)$$

$$\omega_{a'3} = \Delta_2 \sqrt{1 - B^2/B_{\text{Sat},a'}^2} \quad (3.26)$$

$$\omega_{c2} = \sqrt{(gu_B B)^2 + \Delta_2^2} \quad (3.27)$$

$$\omega_{c3} = \Delta_1 \sqrt{1 - B^2/B_{\text{Sat},c}^2} \quad (3.28)$$

Für die leichte Magnetisierungs-Achse, die b'-Achse, unterhalb des Spin-Flop Feldes  $B \leq B_{\text{SF}}$  ergeben sich die beiden Moden

$$\omega_{b'1} = \Delta_1 \pm gu_B B \quad (3.29)$$

Oberhalb des Spin-Flop Feldes  $B > B_{\text{SF}}$ , nach dem Schließen der Nullfeldaufspaltung  $\Delta_1$ , ergeben sich zwei neue Resonanzen mit

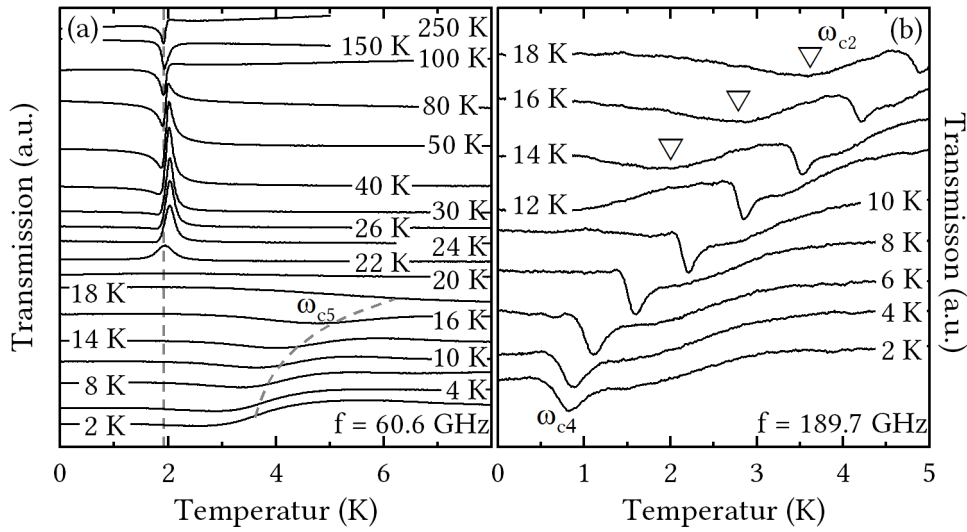
$$\omega_{b'3} = (\Delta_2 - \Delta_1) \sqrt{1 - B^2/B_{\text{Sat},b}^2} \quad (3.30)$$

$$\omega_{b'2} = \sqrt{(gu_B B)^2 - \Delta_1^2} \quad (3.31)$$

Eine Anpassung von Gleichung 3.28 an die gemessene Resonanzlinie  $\omega_{c2}$  ergibt einen  $g$ -Faktor von  $g = 2,25(2)$  und eine Nullfeldaufspaltung  $\Delta_2 = 185(2)$  GHz. Die Anpassung der Resonanzmode  $\omega_{a2}$  mit Gleichung 3.25 bzw. Gleichung 3.31 resultiert in  $g = 2,25(2)$  und einer oberen Abschätzung der Nullfeldaufspaltung von  $\Delta_1 \leq 20$  GHz. Vergleicht man diese Abschätzung mit dem Literaturwert von  $\Delta_1 = 15$  GHz [200], zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Mit den Nullfeldaufspaltungen und dem gemessenen  $g$ -Faktor ergibt sich das theoretische Frequenz-Magnetfeld-Diagramm siehe Abbildung 3.53. Oberhalb der Spin-Reorientierung  $B_c$  beschreiben die berechneten Resonanzzweige den beobachteten Verlauf der gemessenen Resonanzen gut. Für Magnetfelder oberhalb von  $B_C$  kann  $\text{NiTiO}_3$  somit als ein Zwei-Untergitter-Antiferromagnet mit einer leichten Magnetisierungs-Ebene beschrieben werden. Aus der Nullfeldaufspaltung wird das Spin-Flop Feld in diesem Modell als  $B_{\text{SF}} \leq 0,7$  T abgeschätzt. Das so ermittelte Spin-Flop Feld  $B_{\text{SF}}$  ist jedoch deutlich kleiner als das beobachtete Spin-Reorientierungs-Feld  $B_C = 1,13(8)$  T. Das Modell beschreibt die Resonanzen unterhalb der Spin-Reorientierung  $B \leq B_C$  auch nicht. Zur Verifikation der Nullfeldaufspaltung  $\Delta_1$  und um  $B_{\text{SF}} \leq 0,7$  T als Spin-Flop auszuschließen, wurden X-Band Messungen in der geordneten Phase im Bereich von 0 T bis 0,75 T durchgeführt. Die X-Band Transmissionsspektren bei  $T = 4$  K einer Pulverprobe zeigen keine Anomalien (siehe Abbildung A.3). Es wird somit für Magnetfelder entlang aller kristallografischen Richtungen ein Schließen von Anregungslücken bis 0,75 T ausgeschlossen. Die Messungen ergeben eine untere Abschätzung von  $\Delta_1 \geq 10$  GHz. Mit steigender Temperatur, bei  $T = 15$  K, ist ein schwaches Signal detektierbar. Diese Resonanz kann durch Spins entstehen, die nicht



mehr an der antiferromagnetischen Ordnung teilnehmen. Die Intensität der Resonanz ist jedoch deutlich kleiner als die Intensität in der paramagnetischen Phase bei  $T = 24\text{ K}$ . Um einen einfachen Spin-Flop eines Zwei-Untergitter Antiferromagneten mit einer antiferromagnetischen Domäne vollends auszuschließen, wurden SQUID-Magnetisierungs-Messungen einer Pulverprobe durchgeführt (siehe Abbildung A.2). Diese bestätigen das Spin-Reorientierungs-Magnetfeld aus den Einkristallmessungen. Die Daten verifizieren somit die  $c$ -Richtung als die harte Magnetisierungs-Achse und die  $ab$ -Ebene als die Ebene der leichten Magnetisierung.



**Abbildung 3.54.:** Elektronenspinresonanz-Spektren bei einer festen Frequenz von (a)  $f = 60,6\text{ GHz}$  (b)  $f = 189,7\text{ GHz}$  mit  $B||c$  bei verschiedenen Temperaturen von  $2\text{ K}$  bis  $250\text{ K}$ .

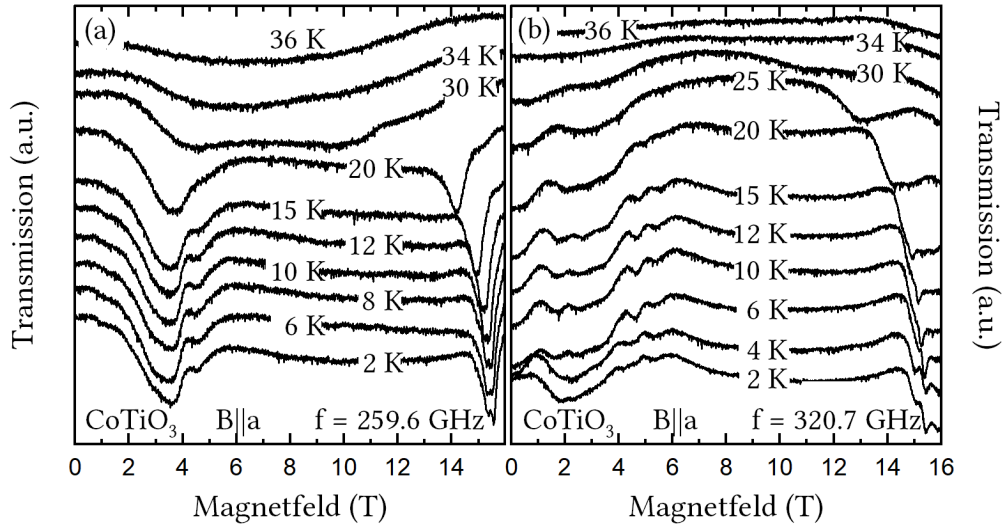
Der Ursprung der Resonanzen  $\omega_{c4}$  und  $\omega_{c5}$  bleibt aus den Elektronenspinresonanz-Messungen bei  $T = 4\text{ K}$  offen. Aus diesem Grund wurden Elektronenspinresonanz-Messungen bei Frequenzen von  $f = 60,6\text{ GHz}$  und  $f = 189,7\text{ GHz}$  bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, siehe Abbildung 3.54. Das Transmissionsspektrum bei  $f = 60,6\text{ GHz}$  und  $T = 250\text{ K}$  zeigt eine Resonanz bei  $B = 1,944(3)\text{ T}$ . Das Resonanzfeld entspricht einem  $g$ -Faktor von  $g = 2,23(1)$  und stimmt somit gut mit dem  $g$ -Faktor der X-Band Messungen überein. Diese Anregung wird als paramagnetische Resonanz interpretiert. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich die Resonanz zu höheren Magnetfeldern. Dies deutet auf kleine strukturelle Änderungen des Kristalls hin. Die Linie wird ebenfalls intensiver und verbreitert sich leicht bis  $T = 24\text{ K}$ . Bei  $T = 22\text{ K}$ , nahe der Néel-Temperatur  $T_N = 21,5\text{ K}$ , verschiebt sich das Resonanzfeld zu  $B = 1,94(1)\text{ T}$  und die Linienbreite weist eine starke Verbreiterung auf. Dieses Verhalten im Bereich des Phasenüberganges deutet auf Fluktuationen hin. Bei einer  $T = 20\text{ K}$  wird bis  $B = 10\text{ T}$  keine Resonanz beobachtet. Ab einer Temperatur von  $T = 18\text{ K}$  entwickelt sich eine breite Resonanz bei hohen Feldern, die sich mit fallender Temperatur zu kleineren Magnetfeldern verschiebt. Diese Verschiebungen des

Resonanzfeldes sind typisch für antiferromagnetische Resonanzen. Ein solches Verhalten zeigt das Öffnen einer antiferromagnetischen Anregungslücke eines Resonanzzweiges mit positiver Steigung.

Die Spektren bei  $f = 189,7$  GHz und einer Temperatur von  $T = 18$  K zeigen zwei Resonanzen, eine breite Resonanz bei kleinen Feldern von  $B = 3,6$  T und eine bei höheren Feldern von  $B = 4,9$  T. Die breite Resonanz wird dem Resonanzweig  $\omega_{c2}$  zugeordnet. Die große Linienbreite der Resonanz  $\omega_{c2}$  entsteht, da die Frequenz der Messung nahe an der Nullfeldaufspaltung der Resonanz  $\omega_{c2}$  liegt. Die scharfe Resonanz wird dem Resonanzweig  $\omega_{c4}$  zugeordnet. Beide Resonanzen verschieben sich mit sinkender Temperatur zu kleineren Magnetfeldern. Die Verschiebung der Resonanz  $\omega_{c2}$  folgt dabei dem aus der Literatur erwarteten Verhalten [200]. Die extrapolierte Nullfeldaufspaltung als Funktion der Temperatur des Resonanzzweiges  $\omega_{c4}$  ist in Abbildung 3.51b dargestellt. Für die Extrapolation wurde ein lineares Verhalten und ein  $g$ -Faktor von  $g = 2,25$  angenommen. Die extrapolierte Nullfeldaufspaltung zeigt zwischen der Néel-Temperatur und  $T = 6$  K ein lineares Verhalten und unterhalb von  $T = 6$  K kleinere Verschiebungen. Dieses Verhalten folgt nicht dem Verhalten der Nullfeldaufspaltung der Resonanz  $\omega_{c2}$  oder dem aus der Literatur bekannten Verhalten, siehe rechteckige Datenpunkte in Abbildung 3.51b. Dieses temperaturabhängige Verhalten bestätigt, dass sich die Resonanz  $\omega_{c4}$  nicht mit einem linearen Verlauf approximieren lässt. Die Messungen zeigen außerdem, dass die Nullfeldaufspaltung der Resonanzmode unterhalb der Nullfeldaufspaltung  $\Delta_1$  liegen muss. Es kann sich jedoch nicht um eine ferri- oder ferromagnetische Resonanz ohne Nullfeldaufspaltung handeln, da keine Resonanz in den X-Band Spektren bei  $T = 4$  K beobachtet wurden. Die Nullfeldaufspaltung der Resonanz  $\omega_{c4}$  liegt somit oberhalb von  $f = 10$  GHz.

#### 3.6.5. Hochfrequenz- und Hochfeld-Elektronenspinresonanz von $\text{CoTiO}_3$

X-Band und Hochfrequenz-Elektronenspinresonanz-Messungen des  $\text{CoTiO}_3$  zeigen keine Resonanzen oberhalb der Ordnungstemperatur bis  $f = 700$  GHz. Dies deutet auf eine große Einzelionenanisotropie und eine damit verbundene Nullfeldaufspaltung oder auf eine schnelle Relaxation und daraus folgend breite, nicht detektierbare Resonanzen hin. In der geordneten Phase werden hingegen deutliche Resonanzen in der ab-Ebene ( $B \perp c$ ) und in c-Richtung ( $B \parallel c$ ) beobachtet. Exemplarische Transmissionsspektren mit  $B \parallel a$  und  $f = 259,6$  GHz im Temperaturbereich von 2 K bis 36 K sind in Abbildung 3.55 dargestellt. Im Bereich der Néel-Temperatur ( $T_N = 38$  K) bei  $T = 36$  K wird eine breite Resonanz, die sich über den gesamten Messbereich erstreckt, beobachtet. Mit sinkender Temperatur nimmt die Intensität dieser Resonanz zu und es bildet sich eine Unterstruktur aus. Bei  $T = 20$  K spaltet sich die Resonanz in zwei deutliche Peaks auf, ein Peak bei kleineren Magnetfeldern bei  $B = 3,5$  T und ein Peak bei hohen Magnetfeldern von  $B = 14$  T. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich der Peak bei  $B = 3,5$  T zu kleineren Magnetfeldern und bildet bei hohen Magnetfeldern eine Schulter. Die Resonanz bei hohen Magnetfeldern

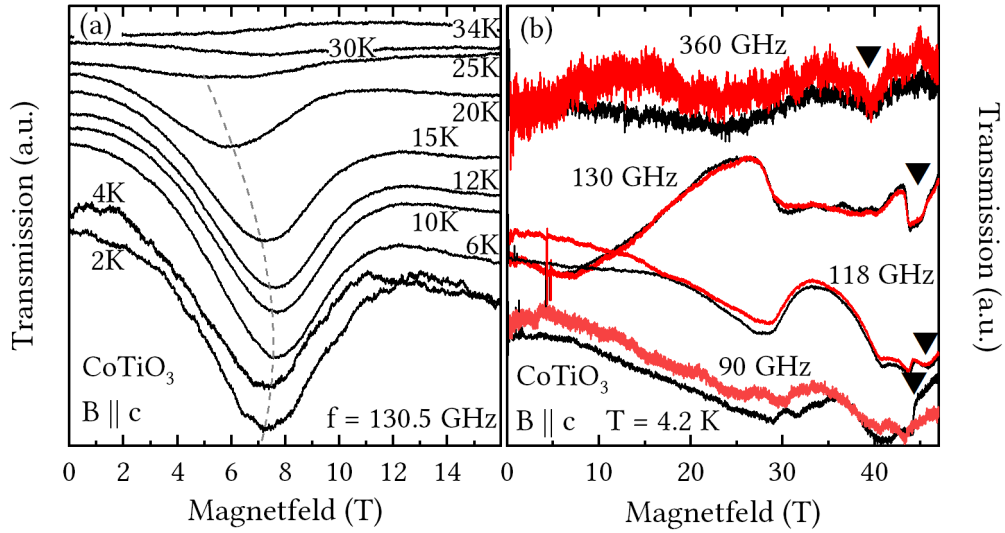


**Abbildung 3.55.:** Elektronenspinresonanz-Spektren bei einer festen Frequenz von (a)  $f = 259,6 \text{ GHz}$  und (b)  $f = 320,7 \text{ GHz}$  mit  $B||a$  bei verschiedenen Temperaturen von 2 K bis 36 K.

verschiebt sich zu  $B \approx 15,3 \text{ T}$ , was als das Öffnen einer Anregungslücke interpretiert wird. Diese Resonanz bei hohen Feldern zeigt ebenfalls eine Unterstruktur. Eine Messung für  $B||a$  bei einer größeren Frequenz von  $f = 320,7 \text{ GHz}$  zeigt bei hohen Temperaturen eine breite Anomalie. Mit sinkender Temperatur bildet sich bei kleinen Magnetfeldern eine Vielzahl von Anomalien aus. Bei höheren Feldern zeigt sich eine Resonanz, die eine Unterstruktur besitzt, ähnlich der Messung bei  $f = 259,6 \text{ GHz}$ . Die Transmissionsspektren weisen für  $B||b$  die gleichen Anomalien wie für  $B||a$  auf, deshalb wird im Weiteren nicht auf diese Messungen eingegangen.

Die Transmissionsspektren mit Magnetfeldern in c-Richtung ( $B||c$ ) weisen erst deutlich unter der Néel-Temperatur bei circa  $T = 25 \text{ K}$  eine erkennbare Resonanz auf. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich die Resonanz erst zu größeren Feldern und ab  $T = 6 \text{ K}$  wieder zu kleineren Feldern. Diese Resonanzen bilden jedoch keinen Resonanzweig, weshalb Elektronenspinresonanz-Messungen in gepulsten Magnetfeldern durchgeführt wurden. Die Transmissionsspektren dieser Messungen bei  $T = 4,2 \text{ K}$  (siehe Abbildung 3.56b) sind für steigende Magnetfelder jeweils in schwarz und mit fallenden Magnetfeldern in rot dargestellt. Die Spektren zeigen keine Hysterese und sind gut reproduzierbar. Es wurden jedoch nur eindeutige Anomalien im Bereich des Sättigungs-Magnetfeldes  $B_{\text{Sat},c}$  beobachtet, markiert mit schwarzen Dreiecken. Diese Anomalie zeigt ein nur schwach frequenzabhängiges Verhalten. Die anderen Anomalien bilden keinen Resonanzweig.

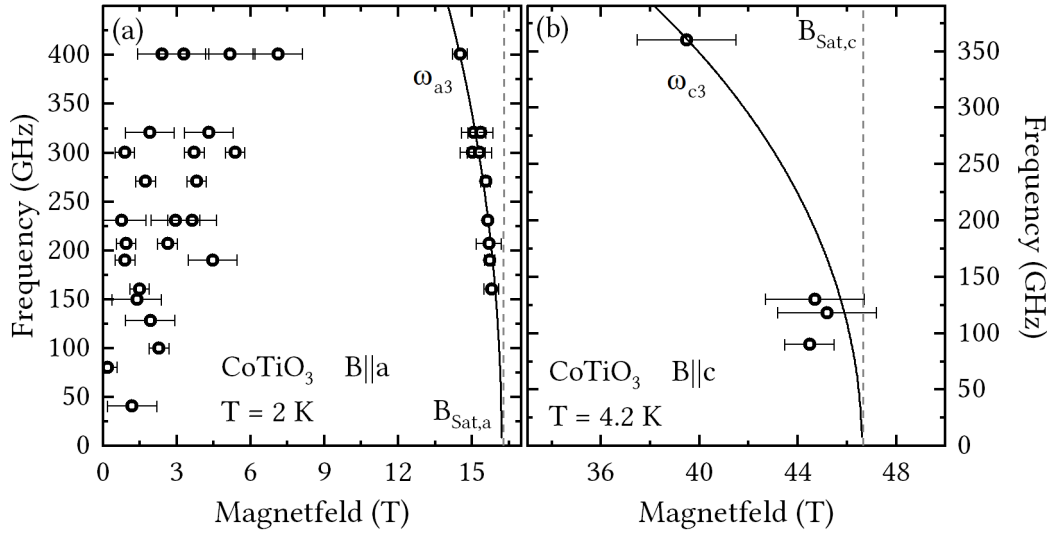
Zur Zusammenfassung der Resonanzfelder bei  $T = 2 \text{ K}$  bzw.  $T = 4 \text{ K}$  wurden die Frequenz-Magnetfeld Diagramme mit  $B||a$ , siehe Abbildung 3.57a und mit  $B||c$ , siehe Abbildung 3.57b konstruiert. In a-Richtung wird bei kleinen Feldern eine Vielzahl von Resonanzen



**Abbildung 3.56.:** Elektronenspinresonanz-Spektren für  $B \parallel c$  bei (a) einer festen Frequenz von  $f = 130,5$  GHz und Temperaturen im Bereich von 2 K bis 34 K. Die graue unterbrochene Linie zeigt die Verschiebung der Resonanz mit der Temperatur. (b) bei  $T = 4,2$  K und Frequenzen von 90 GHz bis 360 GHz. Schwarze Dreiecke zeigen die Resonanzfelder an. Schwarze Spektren wurden während des Steigens und rote während des Fallens des Magnetfeldes detektiert.

beobachtet, die keinem Resonanzweig folgen. Messungen der Pulverprobe zeigen ebenfalls eine Vielzahl von Resonanzen, die keinem Resonanzweig folgen. Vergleiche der Messungen geben somit keinen Aufschluss über eine Resonanzmode. Der Resonanzweig bei hohen Magnetfeldern, nahe an der Sättigungs-Magnetisierung, kann mit Gleichung 3.26 beschrieben werden. Legt man das aus den Pulsfeld-Magnetisierungs-Messungen ermittelte Sättigungs-Magnetfeld  $B_{\text{Sat},c} = 16,2$  T zugrunde, ergibt eine Anpassung eine Nullfeldaufspaltung von  $\Delta_2 = 900(80)$  GHz. Das Frequenz-Magnetfeld-Diagramm der c-Richtung ähnelt dem der a-Richtung. Eine Anpassung der Resonanzlinie nahe der Sättigung mit dem Sättigungs-Magnetfeld von  $B_{\text{Sat},c} = 46,6$  T ergibt eine Nullfeldaufspaltung von  $\Delta_1 = 680(150)$  GHz. Diese Nullfeldaufspaltungen deuten auf starke Kristallfeldverzerrungen und somit große Einzelionen-Anisotropien hin. Das Anisotropiefeld  $B_{A1}$  und das Austauschfeld  $B_{E,c}$  in einem Zwei-Untergittermodell lässt sich über  $B_{\text{Sat},c}$  und die Nullfeldaufspaltung  $\Delta_1$  abschätzen, indem man die Formel  $\Delta = \gamma[B_{A1}(B_{A1} + 2B_{E,c})]$  und  $B_{E,c} = 0.5B_{\text{Sat},c}$  anwendet (für  $B_{E,c} \gg B_{A1}$ ). Es ergibt sich für das Austauschfeld  $B_{E,c} = 23,0(5)$  T und für  $B_{A1} = 0,5(3)$  T. Für die a-Richtung lässt sich ebenfalls eine Abschätzung treffen. Da jedoch die Ausrichtung einer möglichen Anisotropie in der ab-Ebene nicht bekannt ist, sollten die Ergebnisse nicht überinterpretiert werden. Es ergibt sich  $B_{E,c} = 8(1)$  T und  $B_{A1} = 2(1)$  T<sup>38</sup>.

<sup>38</sup> Für die Berechnungen wurde ein  $g$ -Faktor von  $g = 2$  angenommen.

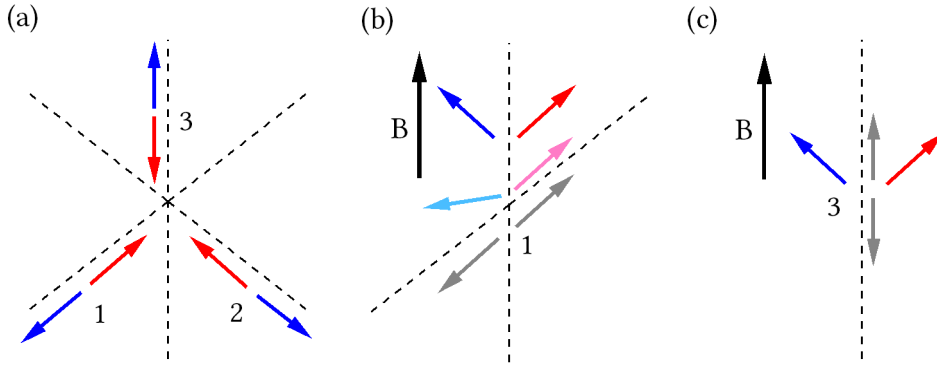


**Abbildung 3.57.:** Frequenz-Magnetfeld-Diagramm, konstruiert aus eindeutigen Resonanzen der Elektronenspinresonanz-Messungen bei  $T = 4\text{ K}$  mit (a)  $B||a$  und (b)  $B||c$ . Durchgezogene Linien sind Anpassungen von antiferromagnetischen-Resonanzen eines Zwei-Untergittermodells, siehe Gleichung 3.26 und 3.28.

### 3.6.6. Zusammenfassung und Diskussion

Langreichweitige antiferromagnetische Ordnung bildet sich in  $\text{NiTiO}_3$  unterhalb von  $T_N = 21,5(5)\text{ K}$  und für  $\text{CoTiO}_3$  unterhalb von  $T_N = 36,5(5)\text{ K}$  aus. Mit steigendem Magnetfeld in der  $ab$ -Ebene ( $B \perp c$ ) wird in der antiferromagnetischen Phase eine Spin-Reorientierung beobachtet. Diese Reorientierung findet in  $\text{NiTiO}_3$  bei  $B_C = 1,13(8)\text{ T}$  und in  $\text{CoTiO}_3$  bei  $B_C = 2,1(3)\text{ T}$  statt. Externe Magnetfelder unterdrücken ebenfalls die langreichweitige Ordnung. In  $\text{NiTiO}_3$  zeigt sich keine Anisotropie dieser Phasengrenze zwischen antiferromagnetischer Phase und paramagnetischer Phase. In  $\text{CoTiO}_3$  unterdrücken hingegen kleine Magnetfelder in der  $ab$ -Ebene ( $B \perp c$ ) die antiferromagnetische Phase. Im Gegensatz dazu findet eine Unterdrückung der magnetischen Ordnung in  $c$ -Richtung ( $B||c$ ) bei großen Feldern statt. Eine starke Anisotropie zwischen der  $ab$ -Ebene und der  $c$ -Richtung in  $\text{CoTiO}_3$  wurde ebenso in der Sättigungs-Magnetisierung und der statischen Suszeptibilität unterhalb und oberhalb der Néel-Temperatur beobachtet. Diese Anisotropie deuten auf nicht zu vernachlässigende orbitale Beimischungen zum Spin hin. Die ermittelten Sättigungs-Magnetisierungen  $M_{\text{Sat},c} = 1,31(2)\mu_B/\text{f.u.}$  und  $M_{\text{Sat},a} = 2,89(7)\mu_B/\text{f.u.}$  ergeben die effektiven  $g$ -Faktoren  $g_c = 2,62(4)$  und  $g_a = 5,7(2)$  für die beiden Kristallrichtungen. Ein Vergleich der ermittelten  $g$ -Faktoren mit den  $g$ -Faktoren, ermittelt aus Curie-Weiss-Anpassungen, war nicht möglich, da die gemessenen statischen Suszeptibilitäts-Kurven deutlich oberhalb der Néel-Temperatur bis  $300\text{ K}$  keinem Molekularfeld-Modell folgen.

Der Vergleich der ermittelten Ergebnisse der Magnetisierungs-Messungen mit anderen magnetischen Systemen mit einer harten Magnetisierungs-Achse, einer leichten Magnetisie-



**Abbildung 3.58.:** Schematische Darstellung der Domänen in der leichten Magnetisierungs-Ebene von NiO in (a) bei  $B = 0$ , blaue und rote Pfeile symbolisieren die zwei Untergitter der jeweiligen Domäne (b) Fokus auf Domäne 1 mit Magnetfeld (c) Fokus auf Domäne 3 mit Magnetfeld, graue Pfeile symbolisieren die Spin Konfiguration bei  $B = 0$ , hellblaue und hellrote Pfeile während der Spin Reorientierung und blaue und rote Pfeile die Spin Konfiguration in der Spin-Flop Phase. Nach [130].

rungs-Ebene und zwei magnetischen Untergittern, wie  $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}$  [174] zeigt, dass man keine Spin-Reorientierung in der leichten Magnetisierungs-Ebene für ein solches System erwartet. Liegt hingegen zusätzlich zur harten Magnetisierungs-Achse eine Anisotropie in der Ebene vor, wie in  $\text{CuGeO}_3$  [69], kommt es zu einem Spin-Flop beim Anlegen eines externen Feldes in der leichten Magnetisierungs-Richtung der Ebene. Andere Systeme, die ebenfalls eine leichte Magnetisierungs-Ebene und mehrere magnetische Untergitter besitzen, wie  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  [101, 202, 216], zeigen keine Spin-Reorientierung, wie die hier beobachtete. In  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$  wird jedoch eine Vielzahl an Spin-Anregungen beobachtet, die von den unterschiedlichen magnetischen Untergittern stammen [101]. Es besteht ebenfalls die Möglichkeit einer mehrzähligen Anisotropie in der leichten Magnetisierungs-Ebene. Ein Beispiel für solche Systeme ist NiO [130]. NiO ist ein Antiferromagnet mit einer leichten Magnetisierungs-Ebene und besitzt eine Anisotropie, die in der Ebene eine dreizählige Symmetrie aufweist. Die dreizählige Symmetrie der Anisotropie führt zur Ausbildung mehrerer magnetischer Domänen und zu drei Spin-Flop Achsen in der Ebene. Bei Anlegen eines Magnetfeldes in einer der leichten Magnetisierungs-Richtungen kommt es zu einer Reorientierung der magnetischen Domänen bei einem kritischen Feld und zu einem Spin-Flop, siehe Abbildung 3.58. Die Magnetisierungs-Messungen des NiO weisen eine breite Anomalie durch die Überlagerung des Spin-Flops und der Spin Reorientierungen auf [130]. Diese Anomalie ähnelt der Anomalie in den Magnetisierungs-Messungen des  $\text{NiTiO}_3$  und  $\text{CoTiO}_3$  sehr (siehe Abbildung 3.46). Oberhalb des kritischen Feldes verhält sich NiO wie ein einfacher Zwei-Untergitter-Antiferromagnet [130]. Aus dem gleichen Verhalten des NiO sowie der  $M\text{TiO}_3$  ( $M=\text{Ni}, \text{Co}$ ) wird geschlussfolgert, dass die Titanate ebenfalls eine mehrzählige Anisotropie und mehrere antiferromagnetische Domänen in der geordneten Phase aufweisen. Das kritische Feld  $B_C$  stellt somit das Magnetfeld dar, bei dem sich die anti-



ferromagnetischen Domänen ausrichten bzw. der Spin-Flop stattfindet. Die Existenz von antiferromagnetischen Domänen in  $\text{NiTiO}_3$  und  $\text{CoTiO}_3$  ist ebenfalls mit den elastischen Neutronenstreuungs-Experimenten von Pulverproben [150, 189] vereinbar, da die Domänen in den Neutronenstreuungs-Daten von Pulverproben nicht beobachtet werden können [172].

Die Elektronenspinresonanz-Messungen des  $\text{NiTiO}_3$  zeigen unterhalb von  $B_C$  in der geordneten Phase zusätzliche Resonanzen ( $\omega_{c4}$ ), die mit zwei magnetischen Untergittern nicht erklärbar sind. Diese könnten durch zusätzliche magnetische Untergitter zustände kommen, die beispielsweise durch antiferromagnetische Domänen entstehen. Oberhalb von  $B_C$  lässt sich der Verlauf der Resonanzen in einem Zwei-Untergitter antiferromagnetischen Resonanzmodell mit einer leichten Magnetisierungs-Ebene beschreiben. Die Elektronenspinresonanz-Messungen bestätigen somit die c-Achse als die harte Magnetisierungs-Achse. Die beobachtete Nullfeldaufspaltung von  $\Delta_2 = 185(2)$  GHz in der c-Richtung, zeigt keine signifikante Abweichung, zu dem in der Literatur beobachteten Wert von  $\Delta_2 = 187$  GHz [200]. Die X-Band Transmissionsspektren bei  $T = 4$  K zeigen keine Resonanzen. Daraus folgt die Existenz einer zweiten Anregungslücke  $\Delta_1$ , die sich bis  $B = 0,75$  T nicht schließt.  $\Delta_1$  ist gleichbedeutend mit einer Anisotropie in der ab-Ebene.

Die Nullfeldaufspaltung der Resonanz  $\omega_{c4}$  konnte ebenso nicht beobachtet werden. Eine Eingrenzung des Frequenzbereiches der Nullfeldaufspaltung ergibt einen Wert zwischen 10 GHz und  $\Delta_2 = 187$  GHz. Daher wird vermutet, dass der Resonanzweig  $\omega_{c4}$  aus der Nullfeldaufspaltung  $\Delta_1$  entspringt.

Aus Messungen der Winkelabhängigkeit des  $g$ -Faktors in X-Band Elektronenspinresonanz-Experimenten bei Raumtemperatur geht hervor, dass die c-Achse die Richtung der harten Magnetisierung darstellt. Die Winkelabhängigkeit des  $g$ -Faktors zeigt eine zweizählige Symmetrie in der ab-Ebene. Dies passt nicht zu einem Domäne Szenario in der geordneten Phase. Die X-Band Elektronenspinresonanz-Experimente bei Raumtemperatur weisen ebenfalls auf eine Anisotropie der Elektronenspinresonanz-Linienbreite zwischen der a-Achse und c-Achse hin. Die größere Linienbreite in c-Richtung kann als schnellere Relaxation der Spins mit Magnetfeldern in c-Richtung oder als *Exchange Narrowing* in der ab-Ebene interpretiert werden [5, 31].

Die Elektronenspinresonanz-Messungen des  $\text{CoTiO}_3$  zeigen oberhalb der Ordnungstemperatur im Magnetfeld-Bereich von 0 T bis 16 T und im Frequenz-Bereich von 0 GHz bis 400 GHz keine messbaren Resonanzen. In der langreichweitig geordneten Phase weisen die Transmissionsspektren eine Vielzahl an Anomalien auf. Es konnten jedoch nur Resonanzen nahe der Sättigungs-Magnetisierung Resonanzzweigen zugeordnet werden. Anpassungen mit einem Zwei-Untergitter antiferromagnetischen Resonanz Modell ergaben die Nullfeldaufspaltungen von  $\Delta_1 = 680(150)$  GHz und  $\Delta_1 = 900(80)$  GHz. Diese deutet auf eine im Vergleich zu  $\text{NiTiO}_3$  extrem große Anisotropie hin. Die in der Literatur ermittelte Nullfeldaufspaltung von 130 GHz wurde nicht bestätigt. Die große Anzahl an Resonanzen sowie der nichtli-

neare Verlauf der Magnetisierung oberhalb der Sättigung weist auf einen nicht perfekten Einkristall, der aus mehreren Kristalliten besteht, hin.

Zur weiteren Untersuchung der Titanate sollten winkelabhängige Messungen der Magnetisierung in der geordneten Phase unterhalb des kritischen Feldes durchgeführt werden, um die Anisotropie-Achsen in der geordneten Phase zu bestimmen. Elastische Einkristall Neutronenstreuung könnte ebenfalls Aufschluss über die Existenz von Domänen geben und die vorhandenen Neutronendaten ergänzen. Mithilfe von Neutronenstreuung könnte ebenso das geordnete magnetische Moment der Co-Ionen in  $\text{CoTiO}_3$  in der geordneten Phase präziser bestimmt werden. Zur Messung der Entwicklung der internen Magnetfelder oberhalb und in der geordneten Phase können Elektronenspinresonanz-Messungen einer mit Lanthanoiden  $M$  dotierten Probe  $\text{CoM}_x\text{TiO}_3$  durchgeführt werden. Die Lanthanoide dienen in diesem Fall als lokale Probe für das Magnetfeld. Diese Messungen würden Aufschluss über möglich kurzreichweitige Ordnung oberhalb der Ordnungstemperatur und den Ordnungsparameter in der magnetisch geordneten Phase geben.



## 4. Gesamtzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die magnetischen Eigenschaften von Multiferroika und geschichteten Materialien untersucht. Alle untersuchten Materialien weisen bei tiefen Temperaturen antiferromagnetische Ordnung und komplexe Phasendiagramme auf. Ziel der Untersuchungen ist es, aus thermodynamischen Messungen die magnetischen Phasendiagramme der kristallinen Materialien aufzustellen und zu vervollständigen. Aus den Anregungen der magnetischen Phasen werden grundlegende magnetische Eigenschaften abgeleitet.

Die statischen magnetischen Eigenschaften der Materialien, ermittelt durch Magnetisierungs-Messungen, dienen zur Erstellung der jeweiligen magnetischen Phasendiagramme. Hochfrequenz/Hochfeld-Elektronenspinresonanz-Messungen geben Aufschluss über die dynamischen magnetischen Eigenschaften, das Verhalten der Anregungen in Magnetfeldern sowie das Verhalten bei verschiedenen Temperaturen. Zur Einordnung der Messergebnisse werden die Messdaten mit einfachen Modellen für Antiferromagneten modelliert.

Das Spin  $S = 5/2$  System  $\text{NaFe}_3(\text{HPO}_3)_2(\text{H}_2\text{PO}_3)_6$  stellt ein Dreiecksgitter-Antiferromagneten dar. Es weist unterhalb von  $T_N = 9,5 \text{ K}$  langreichweitige antiferromagnetische Ordnung auf. Im Magnetfeldbereich  $1 \text{ T} < B < 9 \text{ T}$  in der antiferromagnetischen Phase wird ein für ein solches System typisches  $1/3$  Magnetisierungs-Plateau beobachtet. Elektronenspinresonanz-Messungen im Bereich des  $1/3$  Magnetisierungs-Plateaus zeigen zwei lineare Resonanzzweige. Die Anpassung eines Zwei-Untergittermodells an die Resonanzzweige ergibt eine exzellente Übereinstimmung mit den Messdaten. Aus dem Modell resultiert die Existenz einer kleinen magnetokristallinen Anisotropie von  $B_A = 0,28 \text{ T}$  sowie eines leicht anisotropen  $g$ -Faktors von  $g_{\text{eff}\parallel} = 1,97(1)$  und  $g_{\text{eff}\perp} = 2,07(1)$ . Der Ursprung der Anisotropie wird der stark verzerrten Ligandenfeldumgebung der Eisenspins zugeordnet. Aus dem Temperaturverhalten der Resonanzen resultieren zwei leicht unterschiedliche kritische Exponenten  $\beta_{\text{ESR},1} = 0,34(4)$  und  $\beta_{\text{ESR},2} = 0,23(4)$  für die beiden Untergitter. Oberhalb der Néel-Temperatur von  $T_N = 9,5 \text{ K}$  wird bis ca.  $18 \text{ K}$  ein anisotroper  $g$ -Faktor und eine Nullfeldaufspaltung beobachtet. Ab Temperaturen von  $18 \text{ K}$  weisen die Elektronenspinresonanz-Messungen einen isotropen  $g$ -Faktor von  $g = 2,05(1)$  auf. Die Temperaturabhängigkeit des  $g$ -Faktors wird im Rahmen von Gitteränderungen und kurzreichweitiger magnetischer Ordnung diskutiert.

Im Multiferroika  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  koppeln bereits im Nullfeld elektrische, magnetische und strukturelle Freiheitsgrade miteinander. Während bei  $B = 0$  die Anomalien in der Magnetisierung und der thermischen Ausdehnung bei  $T_N$  koinzidieren, treten sie im Magnetfeld

bei verschiedenen Temperaturen auf. Im Magnetfeld zeigen die Magnetisierungs-Messungen die Ausbildung der verkanteten antiferromagnetischen Phase bei Temperaturen oberhalb der strukturellen Anomalien. Es wird geschlussfolgert, dass die Anomalien in beiden Messgrößen Phasengrenzen für unterschiedliche Feldrichtungen angeben. Die Anregungen des  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  zeigen eine Resonanzmode ohne Nullfeldaufspaltung in der antiferromagnetischen Austauschlücke. Diese wird mit verkanteten Momenten, die durch Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkungen entstehen, erklärt. Modellanpassungen der gemessenen Anregungen ergeben eine große effektive Austauschkonstante  $\tilde{J} = 8(3) \text{ meV}$  und eine effektive magnetokristalline Anisotropie  $\tilde{G} = 1,6(1) \text{ meV}$ . Die Anisotropie deutet auf ein ansehnliches Verhältnis der Dzyaloshinskii-Moriya und der isotropen Austauschwechselwirkung hin.

Die geschichteten quasi-2-dimensionalen Systeme  $\text{NiTiO}_3$  und  $\text{CoTiO}_3$  entwickeln langreichweitige antiferromagnetische Ordnung unterhalb von  $T_N = 38 \text{ K}$  bzw.  $T_N = 22 \text{ K}$ . Die Magnetisierungs-Daten zeigen eine Ebene der leichten Magnetisierung ( $B \perp c$ ) auf. Mit dem Anlegen eines Magnetfeldes ( $B \perp c$ ) in dieser Ebene unterhalb von  $T_N$  wird für beide Systeme eine Spin-Reorientierung bei  $B_C = 1,13(8) \text{ T}$  für  $\text{NiTiO}_3$  und  $B_C = 2,1(3) \text{ T}$  für  $\text{CoTiO}_3$  beobachtet. Dieses Phänomen wird mit der Existenz von antiferromagnetischen Domains begründet, die eine sehr geringe Anisotropie besitzen und sich bei dem kritischen Feld  $B_C$  ausrichten. Die dafür notwendige höherzählige Anisotropie in der Ebene wurde nicht direkt gemessen. In der paramagnetischen Phase des  $\text{NiTiO}_3$  weist die Anisotropie lediglich eine zweizählige Symmetrie auf. Die Anregungen in  $\text{NiTiO}_3$  in der geordneten Phase oberhalb von  $B_C$  sind typisch für einen Antiferromagneten mit einer leichten Magnetisierungsebene. Sie besitzen eine extrapolierte Nullfeldaufspaltung von  $\Delta = 185(2) \text{ GHz}$ . Unterhalb von  $B_C$  werden zusätzliche Resonanzzweige beobachtet, die auf die Existenz weiterer magnetischer Untergitter hindeuten. Die Elektronenspinresonanz-Daten des  $\text{CoTiO}_3$  implizieren hingegen eine sehr große Nullfeldaufspaltung außerhalb des Messbereichs.

Die maßgebende Rolle auch kleiner magnetischer Anisotropien verdeutlichen die Messungen der quasi-zwei-dimensionalen Systeme  $M_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  mit  $M = \text{Li}$  und  $\text{Na}$ . Beide Systeme entwickeln langreichweitige antiferromagnetische Ordnung bei  $T_N = 14 \text{ K}$  bzw.  $T_N = 16,5 \text{ K}$ . Die Phasendiagramme, erstellt aus Magnetisierungs-Messungen in quasi-statischen Feldern, zeigen konkurrierende antiferromagnetische Phasen.  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  bildet bei der Néel-Temperatur einen Tripelpunkt aus. Das Phasendiagramm des  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  zeigt hingegen erst in magnetischen Feldern ein Tripelpunkt. Die Phasengrenzen werden ebenfalls in den magnetischen Anregungen der Elektronenspinresonanz beobachtet. Die Resonanzzweige erlauben eine genaue Bestimmung der magnetischen Anisotropie. Die Nullfeldaufspaltungen der antiferromagnetischen Anregungen, die aus der Anisotropie resultieren, betragen  $\Delta = 360(2) \text{ GHz}$  in  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  und  $\Delta_1 = 198(4) \text{ GHz}$  bzw.  $\Delta_2 = 218(4) \text{ GHz}$  in  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ .

$\text{LiFePO}_4$  weist antiferromagnetische Ordnung unterhalb von  $T = 50 \text{ K}$  auf. Die Magnetisierungs-Messungen in der geordneten Phase zeigen einen Spin-Flop-artigen Übergang bei

---

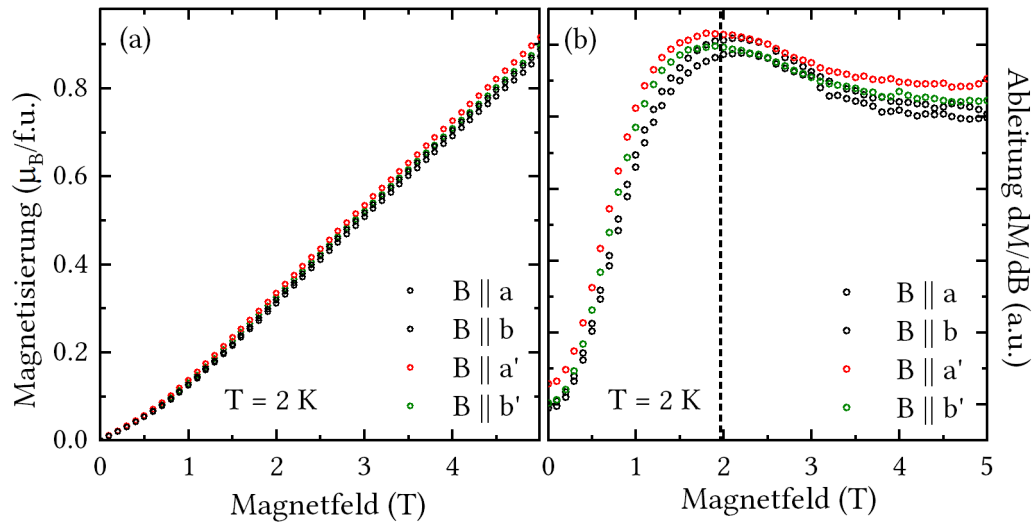
$B_{\text{SF}} = 32,0(1)$  T. Bei  $T = 1,5$  K und Magnetfeldern  $B_{\text{C}} = 29,5(4)$  T leicht unterhalb von  $B_{\text{SF}}$  zeigt die Magnetisierung eine weitere Anomalie. In den Messungen der dynamischen magnetischen Eigenschaften mittels Elektronenspinresonanz wird bei  $B_{\text{SF}}$  ein Schließen der Anregungslücke der antiferromagnetischen Resonanzen beobachtet. Eine Beschreibung des Phasendiagramms und der Anregungen in Zwei-Untergittermodell unter Berücksichtigung von Fluktuationen und Dzyaloshinskii-Moriya Wechselwirkungen ist nicht möglich. Die Magnetisierungs- und Elektronenspinresonanz-Messungen zeigen ebenfalls Anzeichen für stark anisotrope Substitutionsdefekte mit einem Anteil von ca. 3 %. Diese Defekte werden als Platztausch der Eisen- und Lithiumionen interpretiert.

Das geschichteten  $\gamma_{\text{II}}\text{-Li}_2\text{FeSiO}_4$  zeigt ein komplexes Phasendiagramm. Die Anregungen der geordneten Phase weisen eine Nullfeldaufspaltung von  $\Delta_2 = 705(10)$  GHz auf. Bei 16 T schließt sich die Anregungslücke. Die erste magnetfeldinduzierte Phase zwischen  $16 \text{ T} < B < 18 \text{ T}$  zeigt keine Anregungen im gemessenen Frequenzbereich. Es wird daher ausgeschlossen, dass es sich um eine geflopte antiferromagnetische Phase handelt. Die Anregungen nach dem zweiten magnetfeldinduzierten Phasenübergang bei 18 T bilden einen Resonanzweig, der als Anregung einer Spin-Flop Phase interpretiert wird. Die Modellanpassungen zeigen, dass sich die geordnete Phase nicht wie ein einfacher Zwei-Untergittermagnet im Magnetfeld verhält.

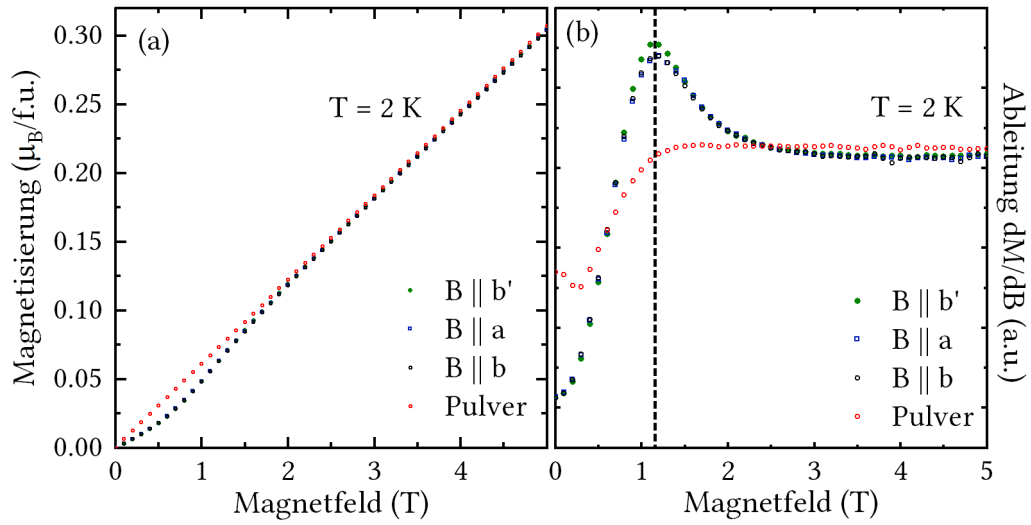


# A. Anhang

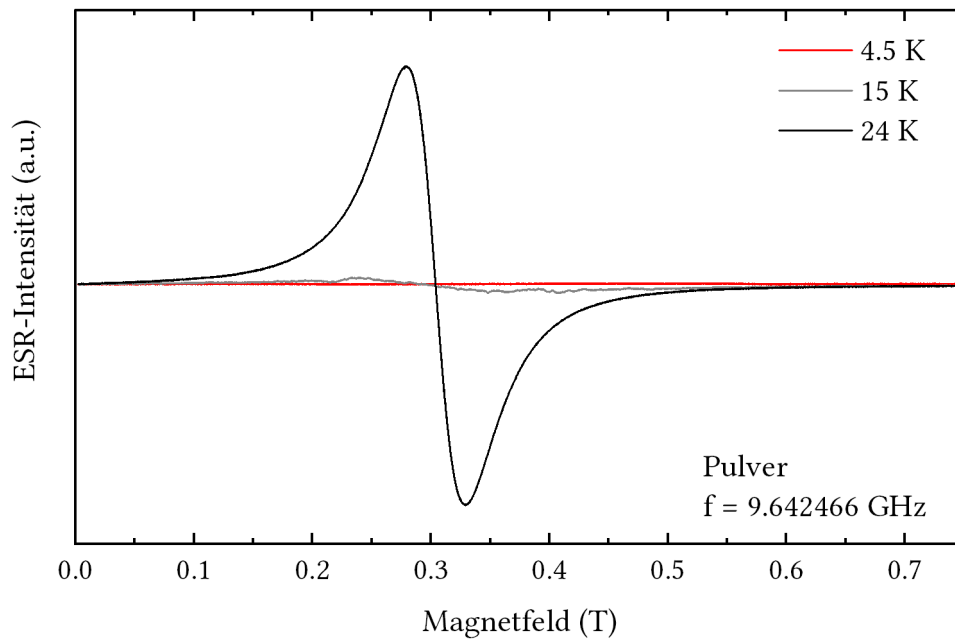
## A.1. Ergänzungen zu NiTiO<sub>3</sub> und CoTiO<sub>3</sub>



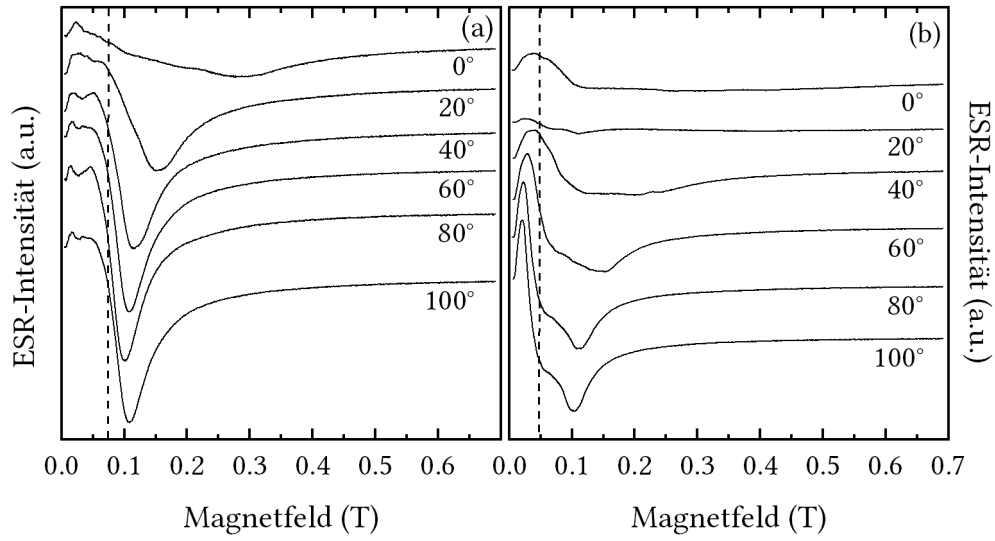
**Abbildung A.1.:** Magnetisierung in a-,b-,a'- und b'-Richtung von CoTiO<sub>3</sub> gemessen bei  $T = 2$  K. ( $a' \equiv \langle 110 \rangle$  und  $b' \equiv \langle \bar{1}10 \rangle$ )



**Abbildung A.2.:** Magnetisierung in a-,b- und b'-Richtung und eines ungeordneten Pulvers von  $\text{NiTiO}_3$  gemessen bei  $T = 2 \text{ K}$ . ( $b' \equiv \langle \bar{1}10 \rangle$ )

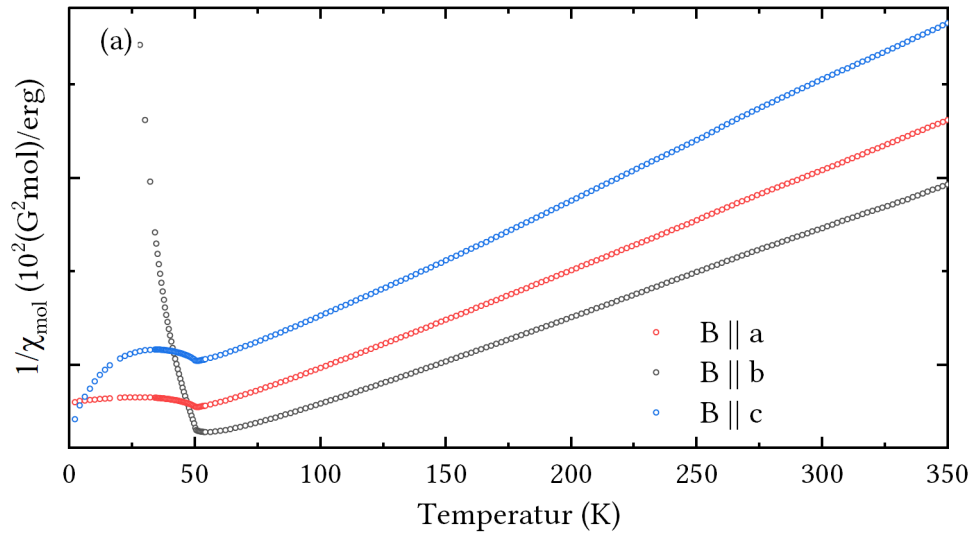


**Abbildung A.3.:** X-Band Spektrum von  $\text{NiTiO}_3$  bei  $T = 4 \text{ K}$ ,  $15 \text{ K}$  und  $24 \text{ K}$  eines ungeordneten Pulvers.

A.2. Ergänzungen zu  $\gamma_{\text{II}}\text{-Li}_2\text{FeSiO}_4$ 

**Abbildung A.4.:** X-Band Spektren des  $\gamma_{\text{II}}\text{-Li}_2\text{FeSiO}_4$  Einkristalls gemessen bei Raumtemperatur und Rotation von (a) der b-Achse ( $\alpha = 0^\circ$ ) zur a-Achse ( $\alpha = 90^\circ$ ) und (b) der b-Achse ( $\alpha = 0^\circ$ ) zur c-Achse ( $\alpha = 90^\circ$ ). Horizontale Linien markieren des Magnetfeld des Nulldurchganges der Resonanz gemessen bei  $\alpha = 100^\circ$ .

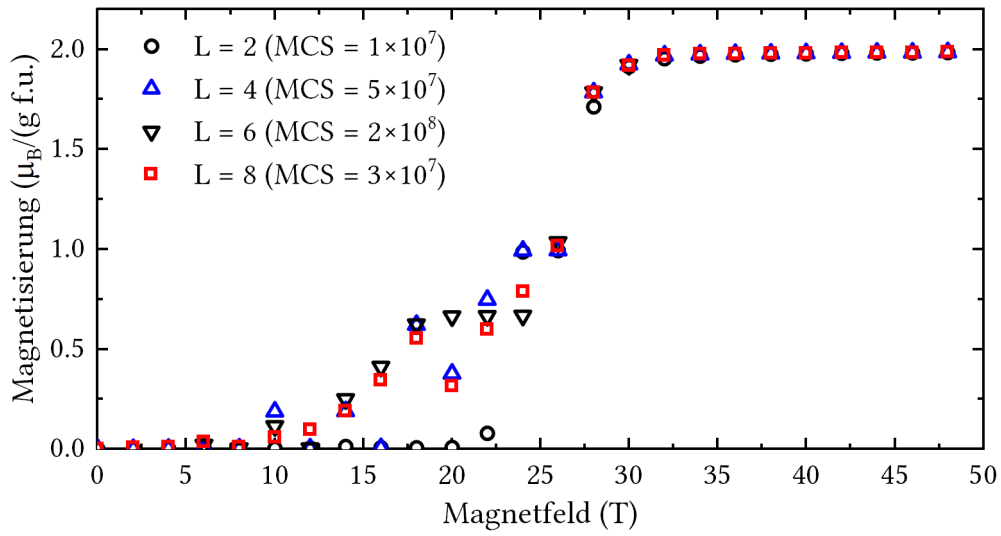
### A.3. Ergänzungen zu $\text{LiFePO}_4$



**Abbildung A.5.:** (a) Inverse statische Suszeptibilität von  $\text{LiFePO}_4$  gemessen bei  $B = 0,1 \text{ T}$ .

<sup>1</sup>  $L$  gibt dabei die Größe des Systems an  $L_a \cdot L_b \cdot L_c$  mit  $a \cdot b \cdot c$  der Kristallografischen Einheitszelle.





**Abbildung A.6.:** Monte-Carlo-Simulation der Magnetisierung bei  $T = 1,5 \text{ K}$  von  $\text{LiFePO}_4$  mit  $B \parallel b$  für verschiedene Größen des Systems  $L$ <sup>1</sup> und verschiedenen Monte-Carlo-Schrittweiten (MCS). Die für die Simulation verwendeten Austauschwechselwirkungen und Anisotropien stammen aus der Veröffentlichung [236]. Die Simulationen wurden mit dem *spinmc* Paket der *ALPS* Bibliothek [4] durchgeführt.

## A.4. Konstruktion und Bau eines V-Band Resonators

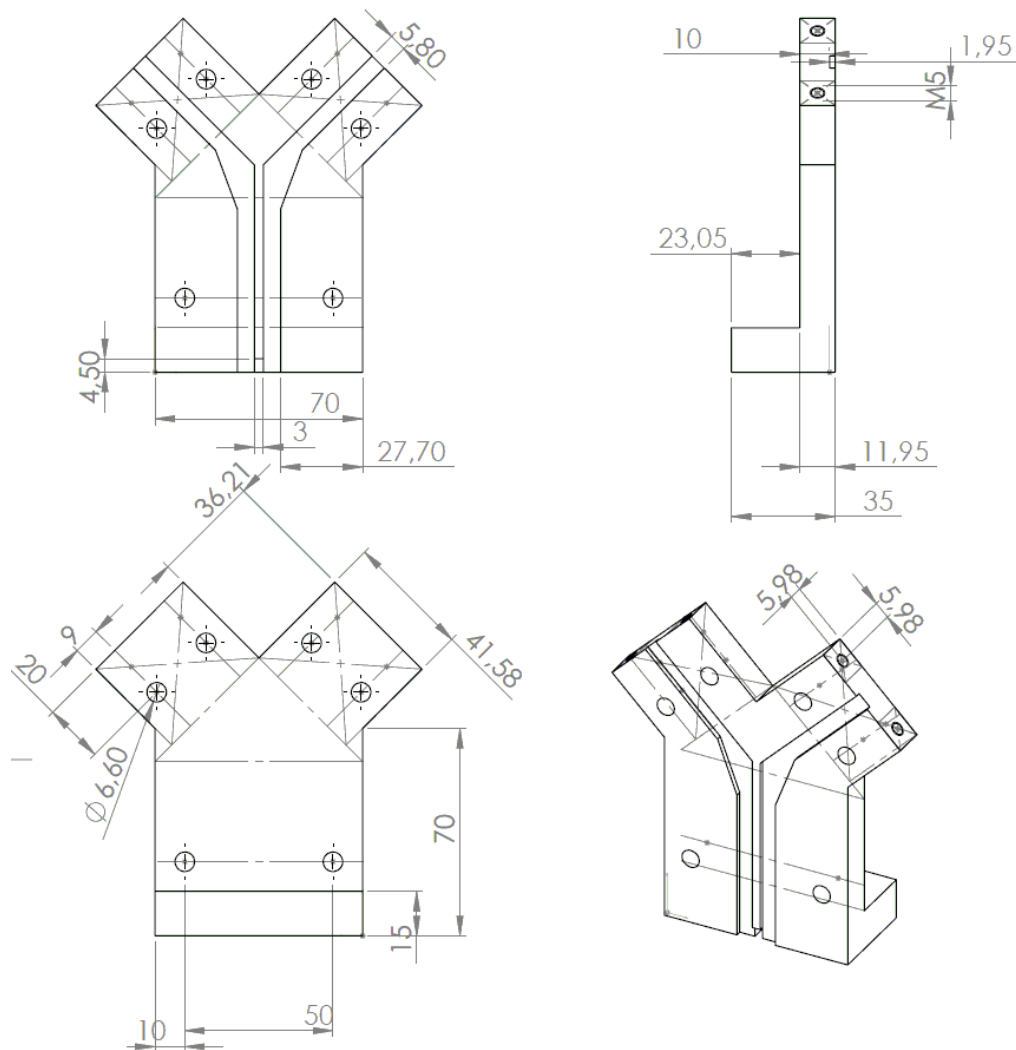


Abbildung A.7.: Schematische Darstellung des oberen Teils des Probenkopfes.

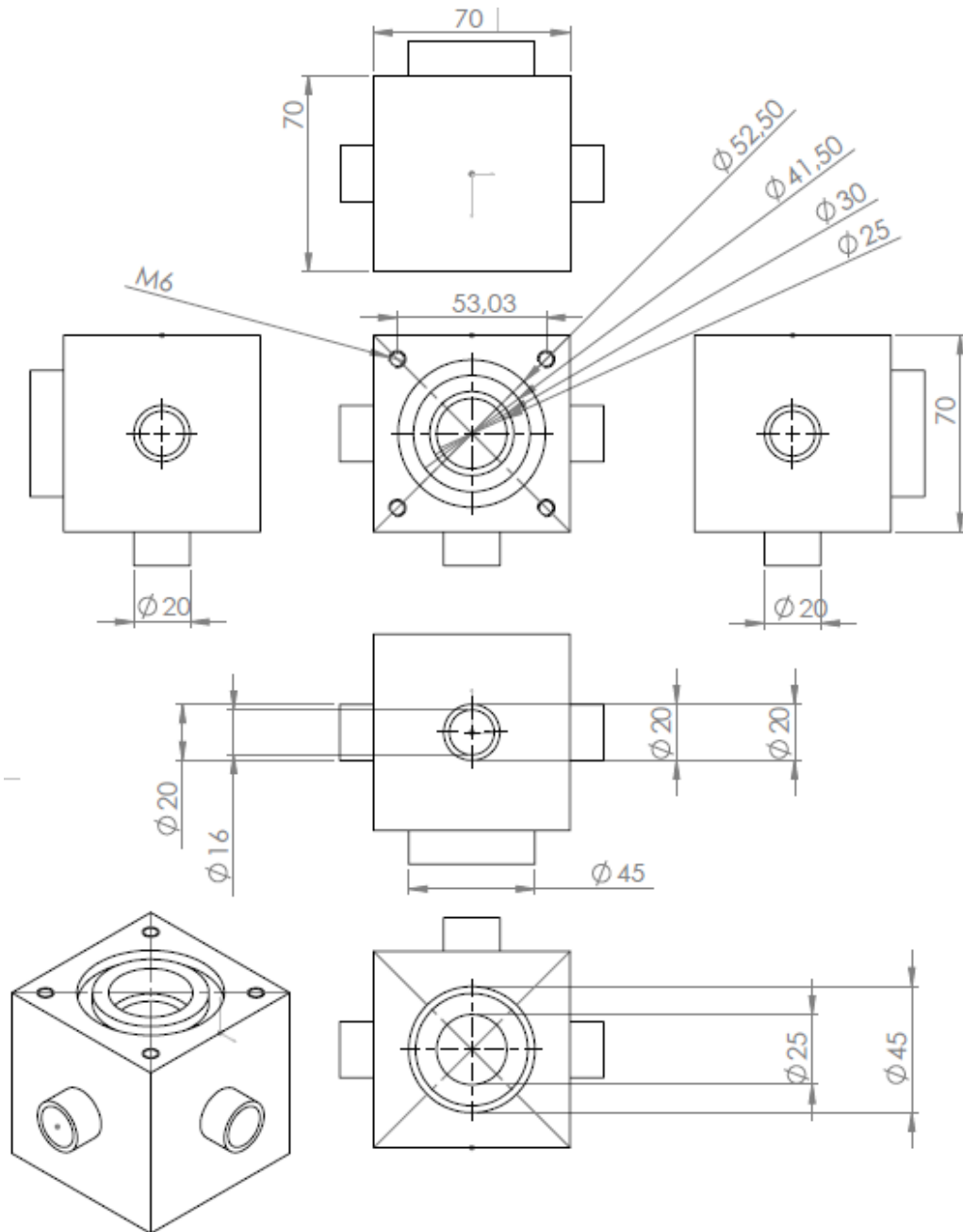
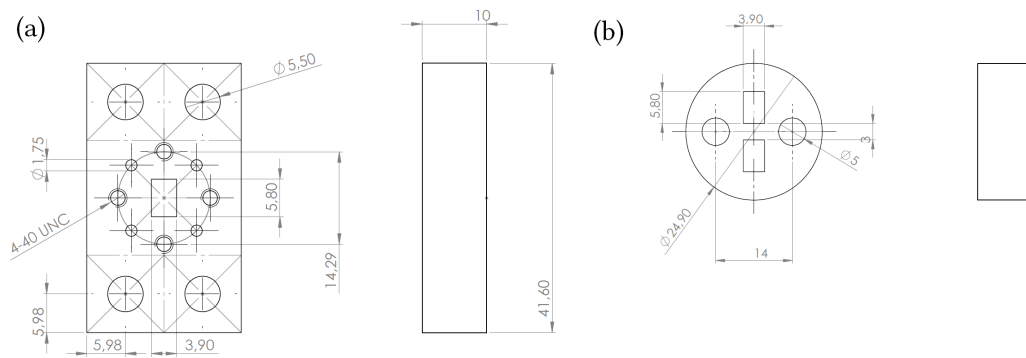
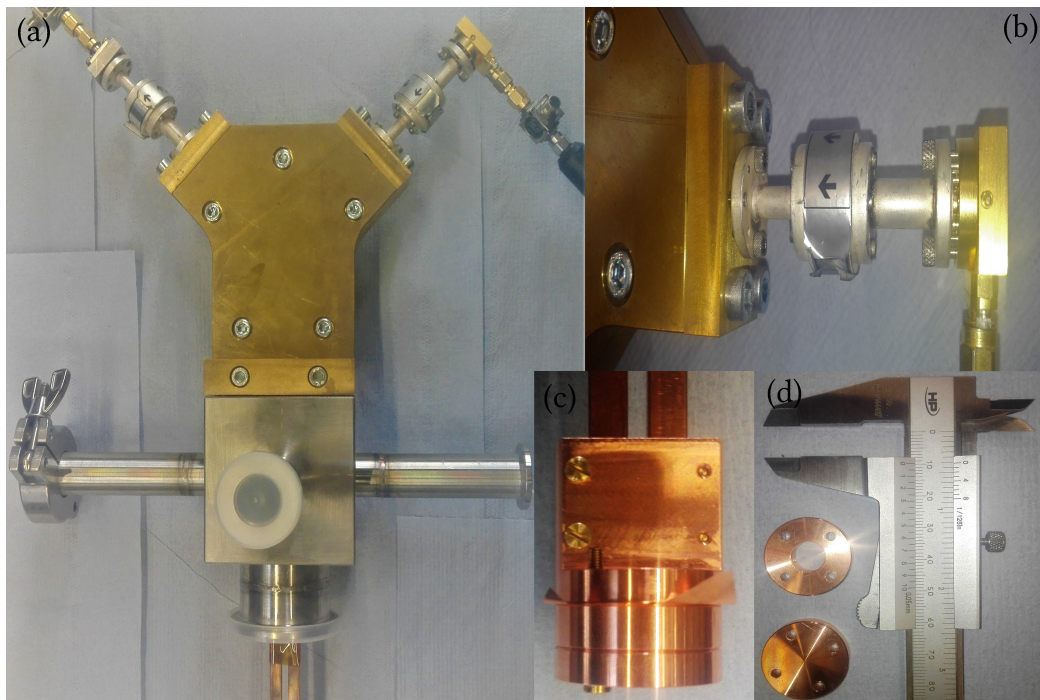


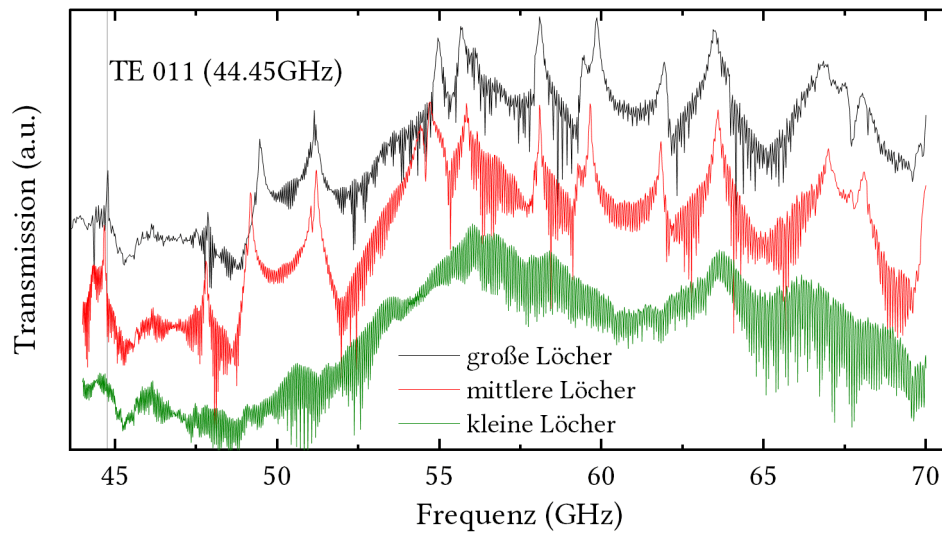
Abbildung A.8.: Schematische Darstellung des unteren Teils des Probenkopfes.



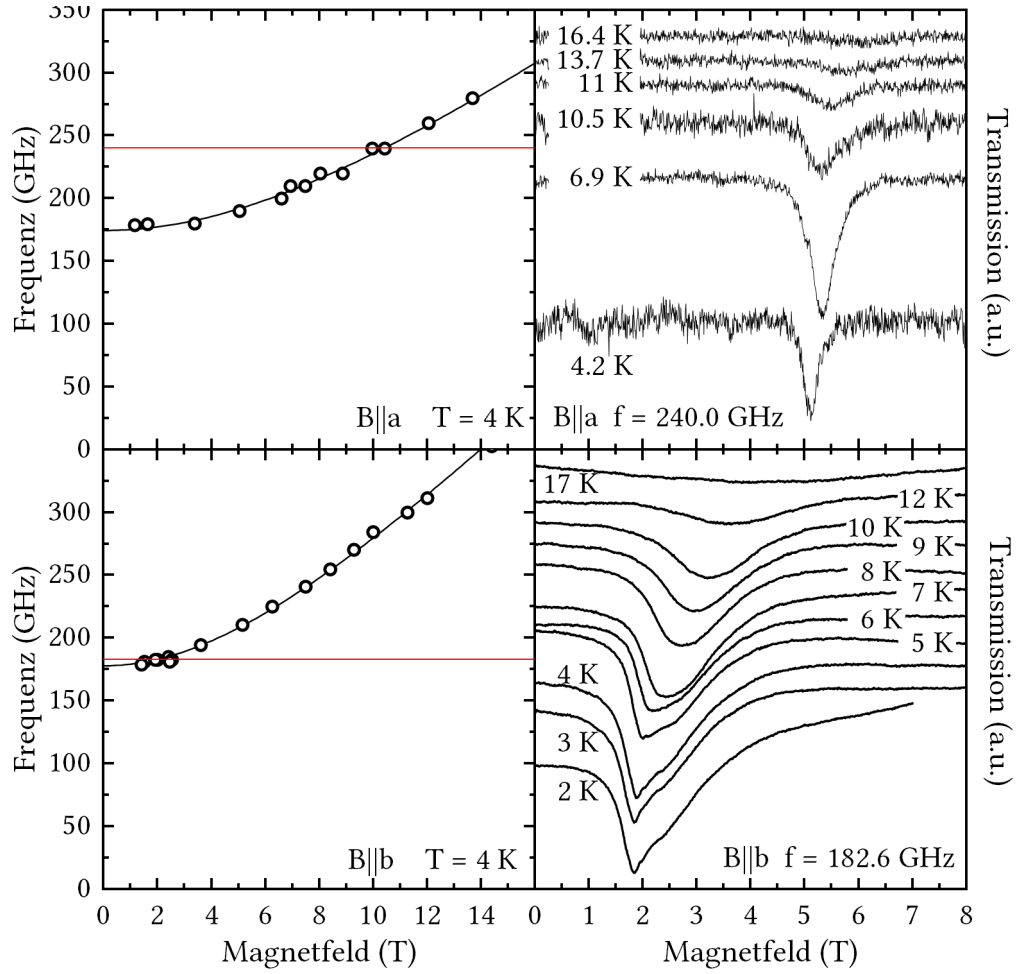
**Abbildung A.9.:** Schematische Darstellung (a) der Flansche zu den Wellenleitern (b) Halterung der Wellenleiter.



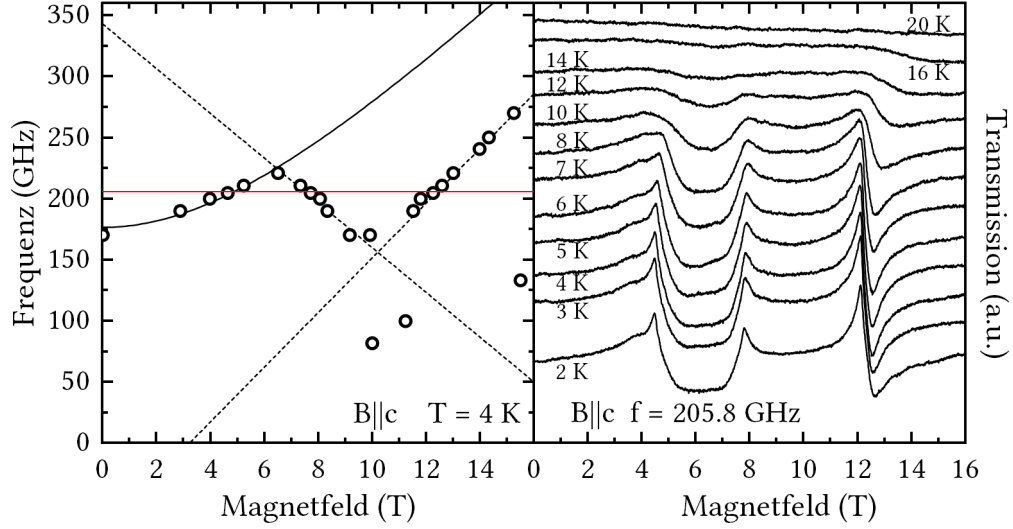
**Abbildung A.10.:** (a) Probenkopf mit V-Band Dioden (b) V-Band Diode mit Flansch (c) Resonator mit Wellenleitern und Kopplungsplatte (d) Resonatorkammer.



**Abbildung A.11.:** Frequenzabhängigkeit des V-Band Resonators im Bereich 44 GHz bis 71 GHz. Die drei Messungen wurden mit unterschiedlich großen Kopplungslöchern durchgeführt. Die vertikale Linie zeigt die erste berechnete Resonanz des Resonators.

A.5. Spinwellen in  $\text{PbCu}_3\text{TeO}_7$ 

**Abbildung A.12.:** Frequenz-Magnetfeld-Diagramm von  $\text{PbCu}_3\text{TeO}_7$  mit  $B||a$  und  $B||b$  (links). Die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen eine phänomenologische Anpassung der Funktion  $\omega = g\mu_B\sqrt{B_E^2 + B^2}$  an die Daten. Die rote Linie markiert die Frequenz der temperaturabhängigen Messung (rechts).



**Abbildung A.13.:** Frequenz-Magnetfeld-Diagramm von  $\text{PbCu}_3\text{TeO}_7$  mit  $B||c$  (links). Die durchgezogenen schwarzen Linien zeigen eine phänomenologische Anpassung der Funktion  $\omega = g\mu_B\sqrt{B_E^2 + B^2}$  an die Daten bis  $B = 6$  T. Die rote Linie markiert die Frequenz der temperaturabhängigen Messung (rechts).

	$\Delta_1$	$B_E$	$g$
$B  a$	174,6(30) GHz	11,0(2) T	1,13(6)
$B  b$	177,8(20) GHz	8,2(2) T	1,54(5)
$B  c$	176,6(60) GHz	8,1(4) T	1,31(9)

**Tabelle A.1.:** Anpassungsergebnisse der Funktion  $\omega = g\mu_B\sqrt{B_E^2 + B^2}$  an die Resonanz-zweige, siehe Abbildung A.12 und A.13.





# Liste der Teilveröffentlichungen

- 1 A.N. Vasiliev, O.S. Volkova, E.A. Zvereva, E.A. Ovchenkov, I. Munaò, L. Clark, P. Lightfoot, E.L. Vavilova, S. Kamusella, H.-H. Klauss, **J. Werner**, C. Koo, R. Klingeler und A.A. Tsirlin:  
*1/3 magnetization plateau and frustrated ferrimagnetism in a sodium iron phosphite.*  
In: *Physical Review B* 93 (2016) 134401
- 2 **J. Werner**, C. Koo, R. Klingeler, A.N. Vasiliev, Y.A. Ovchenkov, A.S. Polovkova, G.V. Raganyan und E.A. Zvereva:  
*Magnetic anisotropy and the phase diagram of chiral  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$ .*  
In: *Physical Review B* 94 (2016) 104408
- 3 **J. Werner**, W. Hergett, M. Gertig, J. Park, C. Koo und R. Klingeler:  
*Anisotropy-governed competition of magnetic phases in the honeycomb quantum magnet  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  studied by dilatometry and high-frequency ESR.*  
In: *Physical Review B* 95 (2017) 214414
- 4 Z.V. Pchelkina, V.V. Mazurenko, O.S. Volkova, E.B. Deeva, I.V. Morozov, V.V. Shutov, S.I. Troyanov, **J. Werner**, C. Koo, R. Klingeler und A.N. Vasiliev:  
*Electronic structure and magnetic properties of the strong-rung spin-1 ladder compound  $\text{Rb}_3\text{Ni}_2(\text{NO}_3)_7$ .*  
In: *Physical Review B* 97 (2018) 144420
- 5 C. Koo, **J. Werner**, M. Tzschoppe, M. Abdel-Hafiez, P. K. Biswas, R. Sarkar, H.-H. Klauss, G. V. Raganyan, E. A. Ovchenkov, A. Yu. Nikulin, A. N. Vasiliev, E. A. Zvereva und R. Klingeler:  
*Magnetism and the phase diagram of  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$ .*  
In: *Physical Review B* 97 (2018) 224416
- 6 L. Wang, **J. Werner**, A. Ottmann, R. Weis, M. Abdel-Hafiez, J. Sannigrahi, S. Majumdar, C. Koo und R. Klingeler:  
*Magnetoelastic coupling and ferromagnetic-type in-gap spin excitations in multiferroic  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ .*  
In: *New Journal of Physics* 20 (2018) 063045

- 7 P. Comba, L.J. Daumann, R. Klingeler, C. Koo, M.J. Riley, A.E. Roberts, H. Wadepohl und **J. Werner**:  
*Correlation of Structural and Magnetic Properties in a Set of Mononuclear Lanthanide Complexes.*  
In: *Chemistry A European Journal* 24 (2018) 5319
- 8 W. Hergett, M. Jonak, **J. Werner**, F. Billert, S. Sauerland, C. Koo, C. Neef und R. Klingeler:  
*Synthesis and magnetism of a  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  single crystal.*  
In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 477 (2019) 1

# Literaturverzeichnis

- [1] Abdel-Hafiez, M. Private Korrespondenz, 2018.
- [2] Abragam, A. und B. Bleaney: *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. OUP Oxford, 2012.
- [3] Akimoto, S. i.: *Magnetic susceptibility of ferromagnetic minerals contained in igneous rocks*. Journal of geomagnetism and geoelectricity, 3(3-4):47–58, 1951.
- [4] Albuquerque, A. F., F. Alet, P. Corboz, P. Dayal, A. Feiguin, S. Fuchs, L. Gamper, E. Gull, S. Gürtler, A. Honecker *et al.*: *The ALPS project release 1.3: Open-source software for strongly correlated systems*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 310(2):1187–1193, 2007.
- [5] Anderson, P. W. und P. Weiss: *Exchange narrowing in paramagnetic resonance*. Reviews of Modern Physics, 25(1):269, 1953.
- [6] Andreev, A. F. und V. I. Marchenko: *Symmetry and the macroscopic dynamics of magnetic materials*. Soviet Physics Uspekhi, 23(1):21, 1980.
- [7] Arčon, D., A. Zorko, R. Dominko und Z. Jagličič: *A comparative study of magnetic properties of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiMnPO}_4$* . Journal of Physics: Condensed Matter, 16(30):5531, 2004.
- [8] Avram, N. M., M. G. Brik *et al.*: *Optical properties of 3d-ions in crystals*. Jointly published with Tsinghua University Press, 8(268):63, 2013.
- [9] Bahr, S., A. Alfonsov, G. Jackeli, G. Khaliullin, A. Matsumoto, T. Takayama, H. Takagi, B. Büchner und V. Kataev: *Low-energy magnetic excitations in the spin-orbital Mott insulator  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$* . Physical Review B, 89(18):180401, 2014.
- [10] Banerjee, A., C. Bridges, J. Q. Yan, A. Aczel, L. Li, M. Stone, G. Granroth, M. Lumsden, Y. Yiu, J. Knolle *et al.*: *Proximate Kitaev quantum spin liquid behaviour in a honeycomb magnet*. Nature materials, 15(7):733, 2016.
- [11] Banerjee, A., J. Sannigrahi, S. Bhowal, I. Dasgupta, S. Majumdar, H. Walker, A. Bhattacharyya und D. Adroja: *Spin wave excitations in the pyrovanadate  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$* . Physical Review B, 94(14):144426, 2016.
- [12] Battles, J. W. und G. E. Everett: *Antiferromagnetic-resonance measurements in Europium Telluride*. Physical Review B, 1(7):3021, 1970.
- [13] Bhowal, S., J. Sannigrahi, S. Majumdar und I. Dasgupta: *A comparative study of electronic, structural, and magnetic properties of  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$* . Physical Review B, 95(7):075110, 2017.

- [14] Billert, F.: *High-Frequency Electron Spin Resonance and Magnetisation Studies on  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{CuHfO}_4$* , 2017.
- [15] Blundell, S.: *Magnetism in condensed matter*, 2003.
- [16] Bonjour, E., R. Calemczuk, J. Henry und A. Khoder: *Anisotropic specific-heat behavior under a magnetic field of a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  single crystal*. Physical Review B, 43(1):106, 1991.
- [17] Borovik-Romanov, A. und V. Ozhagin: *WEAK FERROMAGNETISM IN AN ANT/FERROMAGNETIC  $\text{CoC}_{03}$  SINGLE CRYSTAL*. Soviet Physics JETP, 12(1), 1961.
- [18] Boulineau, A., C. Sirisopanaporn, R. Dominko, A.R. Armstrong, P.G. Bruce und C. Masquelier: *Polymorphism and structural defects in  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$* . Dalton Transactions, 39(27):6310–6316, 2010.
- [19] Bradbury, M. und D. Newman: *New superexchange model applied to  $\text{Gd}_3^{+}$  pairs in  $\text{LaCl}_3$  and  $\text{EuCl}_3$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 32(3):627–636, 1971.
- [20] Cabra, D. C., C. A. Lamas und H. D. Rosales: *Quantum disordered phase on the frustrated honeycomb lattice*. Phys. Rev. B, 83:094506, Mar 2011.
- [21] Calvo, C. und R. Faggiani:  *$\alpha$  Cupric divanadate*. Acta Crystallographica Section B, 31(2):603–605, 1975.
- [22] Can, M. M., M. Coşkun und T. Firat: *A comparative study of nanosized iron oxide particles; magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), using ferromagnetic resonance*. Journal of Alloys and Compounds, 542:241–247, 2012.
- [23] Carbone, C., F. Di Benedetto, C. Sangregorio, P. Marescotti, L. A. Pardi und L. Sorace: *Multifrequency EMR and magnetic characterization of synthetic powdered hematite*. The Journal of Physical Chemistry C, 112(27):9988–9995, 2008.
- [24] Carlin, R. L.: *Magnetochemistry*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [25] Chappel, E., M. Núñez-Regueiro, F. Dupont, G. Chouteau, C. Darie und A. Sulpice: *Antiferromagnetic resonance and high magnetic field properties of  $\text{NaNiO}_2$* . The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 17(4):609–614, 2000.
- [26] Charilaou, M., D. Sheptyakov, J. F. Löffler und A. Gehring: *Large spontaneous magnetostriction in  $\text{FeTiO}_3$  and adjustable magnetic configuration in Fe (III)-doped  $\text{FeTiO}_3$* . Physical Review B, 86(2):024439, 2012.
- [27] Chen, D., X. Wang, Y. Hu, C. Lin, S. Dou und R. Nigam: *Magnetic anisotropy in doped and undoped  $\text{LiFePO}_4$  single crystals*. Journal of applied physics, 101(9):09N512, 2007.
- [28] Chen, S., P. Lin, H. Jeng, S. Fu, J. Lee, J. Lee, C. Pao, H. Ishii, K. Tsuei, N. Hiraoka et al.: *Exchange interaction mediated ferroelectricity in multiferroic  $\text{MnTiO}_3$  with anisotropic orbital hybridization and hole delocalization*. Applied Physics Letters, 104(8):082104, 2014.

- 
- [29] Cheong, S. W. und M. Mostovoy: *Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity*. Nature materials, 6(1):13, 2007.
- [30] Cheong, S. W., D. Talbayev, V. Kiryukhin und A. Saxena: *Broken symmetries, non-reciprocity, and multiferroicity*. npj Quantum Materials, 3(1):19, 2018.
- [31] Cheung, T. und Z. Soos: *Theory of exchange narrowing in low-dimensional correlated spin systems*. The Journal of Chemical Physics, 69(8):3845–3853, 1978.
- [32] Chou, S. G., P. E. Stutzman, S. Wang, E. J. Garboczi, W. F. Egelhoff und D. F. Plusquellic: *High-resolution terahertz optical absorption study of the antiferromagnetic resonance transition in hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*. The Journal of Physical Chemistry C, 116(30):16161–16166, 2012.
- [33] Chumak, A., V. Vasyuchka, A. Serga und B. Hillebrands: *Magnon spintronics*. Nature Physics, 11(6):453, 2015.
- [34] Chung, S. Y., J. T. Bloking und Y. M. Chiang: *Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes*. In: *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, S. 205–210. World Scientific, 2011.
- [35] Collins, M. und O. Petrenko: *Review/synthèse: Triangular antiferromagnets*. Canadian Journal of Physics, 75(9):605–655, 1997.
- [36] Cox, P. A.: *Transition metal oxides: an introduction to their electronic structure and properties*, Bd. 27. Oxford university press, 2010.
- [37] Dai, D., M. H. Whangbo, H. J. Koo, X. Rocquefelte, S. Jobic und A. Villesuzanne: *Analysis of the spin exchange interactions and the ordered magnetic structures of lithium transition metal phosphates LiMPO<sub>4</sub> (M=Mn, Fe, Co, Ni) with the olivine structure*. Inorganic chemistry, 44(7):2407–2413, 2005.
- [38] De Groot, H. und L. De Jongh: *Phase diagrams of weakly anisotropic Heisenberg antiferromagnets, nonlinear excitations (solitons) and random-field effects*. Physica B+ C, 141(1):1–36, 1986.
- [39] Deng, X., W. Lu, H. Wang, H. Huang und J. Dai: *Electronic, magnetic and dielectric properties of multiferroic MnTiO<sub>3</sub>*. Journal of Materials Research, 27(11):1421–1429, 2012.
- [40] Dey, K. Private Korrespondenz, 2018.
- [41] Dimitrijević, Ž., S. Krašnicki, H. RžAny, J. Todorović, A. Wanic, H. Curien und A. Milojević: *Anisotropy of Magnon Dispersion Relation in Haematite*. physica status solidi (b), 21(2):K163–K166, 1967.
- [42] Ding, L., P. Manuel, F. Orlandi, A. A. Tsirlin *et al.*: *Unravelling the complex magnetic structure of multiferroic pyroxene NaFeGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: A combined experimental and theoretical study*. arXiv preprint arXiv:1805.01436, 2018.
- [43] Dressel, M., M. Dumm, T. Knoblauch, B. Köhler, B. Salameh und S. Yasin: *Charge order breaks magnetic symmetry in molecular quantum spin chains*. Advances in Condensed Matter Physics, 2012, 2012.

- [44] Dreybrodt, W. und D. Silber: *Interpretation of the Electric Field Effect on the Ground State Splitting of  $Mn^{++}$  Ions in NaCl*. physica status solidi (b), 34(2):559–568, 1969.
- [45] Dzyaloshinsky, I.: *A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 4(4):241–255, 1958.
- [46] Elliston, P. und G. Troup: *Some antiferromagnetic resonance measurements in  $\alpha$ - $Fe_2O_3$* . Journal of Physics C: Solid State Physics, 1(1):169, 1968.
- [47] Feher, G. und A. Kip: *Electron spin resonance absorption in metals. I. Experimental*. Physical Review, 98(2):337, 1955.
- [48] Fennie, C. J.: *Ferroelectrically induced weak ferromagnetism by design*. Physical review letters, 100(16):167203, 2008.
- [49] Fiebig, M., T. Lottermoser, D. Meier und M. Trassin: *The evolution of multiferroics*. Nature Reviews Materials, 1(8):16046, 2016.
- [50] Fiorani, D., A. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio und H. Romero: *Magnetic properties of maghemite nanoparticle systems: surface anisotropy and interparticle interaction effects*. Physica B: Condensed Matter, 320(1-4):122–126, 2002.
- [51] Fogh, E., R. Toft-Petersen, E. Ressouche, C. Niedermayer, S. L. Holm, M. Bartkowiak, O. Prokhnenko, S. Sloth, F. W. Isaksen, D. Vaknin *et al.*: *Magnetic order, hysteresis, and phase coexistence in magnetoelectric  $LiCoPO_4$* . Physical Review B, 96(10):104420, 2017.
- [52] Foner, S.: *Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer*. Review of Scientific Instruments, 30(7):548–557, 1959.
- [53] Foner, S.: *High-field antiferromagnetic resonance in  $Cr_2O_3$* . Physical Review, 130(1):183, 1963.
- [54] Fouet, J., P. Sindzingre und C. Lhuillier: *An investigation of the quantum  $J_1$ - $J_2$ - $J_3$  model on the honeycomb lattice*. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 20(2):241–254, 2001.
- [55] Fouet, J., P. Sindzingre und C. Lhuillier: *An investigation of the quantum  $J_1 - J_2 - J_3$  model on the honeycomb lattice*. The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, 20(2):241–254, Mar 2001.
- [56] Fusil, S., V. Garcia, A. Barthélémy und M. Bibes: *Magnetoelectric devices for spintronics*. Annual Review of Materials Research, 44:91–116, 2014.
- [57] Gekht, R. und I. Bondarenko: *Triangular antiferromagnets with a layered structure in a uniform field*. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 84(2):345–353, 1997.
- [58] Gertig, M.: *Thermal expansion studies on Li-based transition-metal antimonides*, 2015.
- [59] Gich, M., C. Frontera, A. Roig, J. Fontcuberta, E. Molins, N. Bellido, C. Simon und C. Fleta: *Magnetoelectric coupling in  $\epsilon$ - $Fe_2O_3$  nanoparticles*. Nanotechnology, 17(3):687, 2006.

- 
- [60] Gich, M., A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovici, G. Chouteau, D. Martín y Marero und J. Nogues: *Large coercivity and low-temperature magnetic reorientation in  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 98(4):044307, 2005.
  - [61] Gitgeatpong, G., M. Suewattana, S. Zhang, A. Miyake, M. Tokunaga, P. Chanlert, N. Kurita, H. Tanaka, T. Sato, Y. Zhao *et al.*: *High-field magnetization and magnetic phase diagram of  $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*. Physical Review B, 95(24):245119, 2017.
  - [62] Gitgeatpong, G., Y. Zhao, M. Avdeev, R. Piltz, T. Sato und K. Matan: *Magnetic structure and Dzyaloshinskii-Moriya interaction in the  $S = 1/2$  helical-honeycomb antiferromagnet  $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*. Physical Review B, 92(2):024423, 2015.
  - [63] Gitgeatpong, G., Y. Zhao, P. Piyawongwatthana, Y. Qiu, L. W. Harriger, N. P. Butch, T. Sato und K. Matan: *Nonreciprocal magnons and symmetry-breaking in the non-centrosymmetric antiferromagnet*. Physical review letters, 119(4):047201, 2017.
  - [64] Glazkov, V., T. Soldatov und Y. Krasnikova: *Numeric calculation of antiferromagnetic resonance frequencies for the noncollinear antiferromagnet*. Applied Magnetic Resonance, 47(10):1069–1080, 2016.
  - [65] Goodenough, J. B. und J. J. Stickler: *Theory of the Magnetic Properties of the Ilmenites MTiO<sub>3</sub>*. Physical Review, 164(2):768, 1967.
  - [66] Gordon, N., A. Kadigrobov und M. Savchenko: *NONUNIFORM RESONANCE IN AN ANT/FERROMAGNETIC PLATE*. SOVIET PHYSICS JETP, 21(3), 1965.
  - [67] Gu, S.: *Thermal expansion of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>*, 2017.
  - [68] Harada, J. K., L. Balhorn, J. Hazi, M. C. Kemei und R. Seshadri: *Magnetodielectric coupling in the ilmenites MTiO<sub>3</sub> (M=Co,Ni)*. Physical Review B, 93(10):104404, 2016.
  - [69] Hase, M., M. Hagiwara und K. Katsumata: *Observation of an antiferromagnetic resonance in the spin-Peierls compound CuGe O 3 doped with Zn*. Physical Review B, 54(6):R3722, 1996.
  - [70] Hathaway, B. und D. Billing: *The electronic properties and stereochemistry of mononuclear complexes of the copper(II)ion*. Coordination Chemistry Reviews, 5(2):143–207, 1970.
  - [71] Hayami, S., H. Kusunose und Y. Motome: *Toroidal order in metals without local inversion symmetry*. Physical Review B, 90(2):024432, 2014.
  - [72] Hayami, S., H. Kusunose und Y. Motome: *Asymmetric magnon excitation by spontaneous toroidal ordering*. Journal of the Physical Society of Japan, 85(5):053705, 2016.
  - [73] Hayami, S., H. Kusunose und Y. Motome: *Emergent spin-valley-orbital physics by spontaneous parity breaking*. Journal of Physics: Condensed Matter, 28(39):395601, 2016.
  - [74] Heller, G. S., J. J. Stickler, S. Kern und A. Wold: *Antiferromagnetism in NiTiO<sub>3</sub>*. Journal of Applied Physics, 34(4):1033–1034, 1963.

- [75] Hergett, W.: *Thermische Ausdehnung von frustrierten Magneten*, 2017.
- [76] Hergett, W. Private Korrespondenz, 2018.
- [77] Inami, T., Y. Ajiro und T. Goto: *Magnetization process of the triangular lattice antiferromagnets,  $RbFe(MoO_4)_2$  and  $CsFe(SO_4)_2$* . Journal of the Physical Society of Japan, 65(8):2374–2376, 1996.
- [78] Ishii, R., S. Tanaka, K. Onuma, Y. Nambu, M. Tokunaga, T. Sakakibara, N. Kawashima, Y. Maeno, C. Broholm, D.P. Gautreaux *et al.*: *Successive phase transitions and phase diagrams for the quasi-two-dimensional easy-axis triangular antiferromagnet  $Rb_4Mn(MoO_4)_3$* . EPL (Europhysics Letters), 94(1):17001, 2011.
- [79] Ishikawa, Y. und S. i. Akimoto: *Magnetic property and crystal chemistry of ilmenite ( $MeTiO_3$ ) and hematite ( $\alpha Fe_2O_3$ ) system II. Magnetic property*. Journal of the Physical Society of Japan, 13(11):1298–1310, 1958.
- [80] Ishikawa, Y. und S. Sawada: *The study on substances having the ilmenite structure I. Physical properties of synthesized  $FeTiO_3$  and  $NiTiO_3$  ceramics*. Journal of the Physical Society of Japan, 11(5):496–501, 1956.
- [81] Islam, M. S., R. Dominko, C. Masquelier, C. Sirisopanaporn, A. R. Armstrong und P. G. Bruce: *Silicate cathodes for lithium batteries: alternatives to phosphates?* Journal of Materials Chemistry, 21(27):9811–9818, 2011.
- [82] Jensen, T. B. S., N. B. Christensen, M. Kenzelmann, H. M. Rønnow, C. Niedermayer, N. H. Andersen, K. Lefmann, J. Schefer, M. v. Zimmermann, J. Li *et al.*: *Field-induced magnetic phases and electric polarization in  $LiNiPO_4$* . Physical Review B, 79(9):092412, 2009.
- [83] Johnson, F. M. und A. H. Nethercot Jr: *Antiferromagnetic Resonance in  $MnF_2$* . Physical Review, 114(3):705, 1959.
- [84] Jonak, M.: *Magnetic Properties and Magnetic Phase Diagram of  $Li_2FeSiO_4$* , 2017.
- [85] Jongh, L. J. de: *Magnetic properties of layered transition metal compounds*, Bd. 9. Springer Science & Business Media, 2012.
- [86] Jungwirth, T., X. Marti, P. Wadley und J. Wunderlich: *Antiferromagnetic spintronics*. Nature nanotechnology, 11(3):231, 2016.
- [87] Jungwirth, T., J. Sinova, A. Manchon, X. Marti, J. Wunderlich und C. Felser: *The multiple directions of antiferromagnetic spintronics*. Nature Physics, 14(3):200, 2018.
- [88] Kaiser, J.: *Magnetische Untersuchungen an  $Ni/CoTiO_3$  Einkristallen*, 2017.
- [89] Kant, C., F. Mayr, T. Rudolf, M. Schmidt, F. Schrettle, J. Deisenhofer und A. Loidl: *Spin-phonon coupling in highly correlated transition-metal monoxides*. The European Physical Journal Special Topics, 180(1):43–59, 2009.
- [90] Kantor, A., L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, I. Y. Kantor und I. Goncharenko: *Phase transitions in  $MnO$  and  $FeO$  at low temperatures: A neutron powder diffraction study*. Journal of alloys and compounds, 402(1-2):42–45, 2005.



- 
- [91] Keffer, F.: *Spin waves*. In: *Ferromagnetism/Ferromagnetismus*, S. 1–273. Springer, 1966.
- [92] Keffer, F. und C. Kittel: *Theory of antiferromagnetic resonance*. Physical Review, 85(2):329, 1952.
- [93] Kenzelmann, M., G. Lawes, A. B. Harris, G. Gasparovic, C. Broholm, A. P. Ramirez, G. A. Jorge, M. Jaime, S. Park, Q. Huang *et al.*: *Direct transition from a disordered to a multiferroic phase on a triangular lattice*. Physical review letters, 98(26):267205, 2007.
- [94] Kharchenko, Y. N., N. Kharchenko, M. Baran und R. Szymczak: *Weak ferromagnetism and an intermediate incommensurate antiferromagnetic phase in  $\text{LiNiPO}_4$* . Low Temperature Physics, 29(7):579–583, 2003.
- [95] Khomskii, D.: *Electronic structure, exchange and magnetism in oxides*. In: *Spin Electronics*, S. 89–116. Springer, 2001.
- [96] Khomskii, D.: *Transition metal compounds*. Cambridge University Press, 2014.
- [97] Khrustalyov, V., V. Savitsky und N. Kharchenko: *Multi-step-like Magnetization of  $\text{LiNiPO}_4$  in a Pulse Magnetic Field*. Czechoslovak Journal of Physics, 54(4):27–30, 2004.
- [98] Kimura, S., T. Fujita, M. Hagiwara, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi, N. Terada, Y. Sawada und K. Watanabe: *Electromagnon by chiral spin dynamics in the triangular lattice antiferromagnet*. Physical Review B, 90(6):060413, 2014.
- [99] Kimura, S., T. Fujita, N. Nishihagi, H. Yamaguchi, T. Kashiwagi, M. Hagiwara, N. Terada, Y. Sawai und K. Kindo: *Multifrequency ESR measurements of the triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuFeO}_2$  in high magnetic fields*. Physical Review B, 84(10):104449, 2011.
- [100] Kimura, S., M. Hagiwara, T. Takeuchi, H. Yamaguchi, H. Ueda, Y. Ueda und K. Kindo: *Large change in the exchange interactions of  $\text{HgCr}_2\text{O}_4$  under very high magnetic fields*. Physical Review B, 83(21):214401, 2011.
- [101] Kimura, S., M. Hagiwara, H. Ueda, Y. Narumi, K. Kindo, H. Yashiro, T. Kashiwagi und H. Takagi: *Observation of Higher-Harmonic Helical Spin-Resonance Modes in the Chromium Spinel  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$* . Physical review letters, 97(25):257202, 2006.
- [102] Kimura, S., Y. Sawada, Y. Narumi, K. Watanabe, M. Hagiwara, K. Kindo und H. Ueda: *Evolution of exchange interaction constants across magnetic phase transitions in the chromium spinel oxide  $\text{CdCr}_2\text{O}_4$* . Physical Review B, 92(14):144410, 2015.
- [103] Kitaev, A.: *Anyons in an exactly solved model and beyond*. Annals of Physics, 321(1):2–111, 2006.
- [104] Kitazawa, H., H. Suzuki, H. Abe, J. Tang und G. Kido: *High-field magnetization of triangular lattice antiferromagnet:  $\text{GdPd}_2\text{Al}_3$* . Physica B: Condensed Matter, 259:890–891, 1999.
- [105] Kittel, C.: *Theory of antiferromagnetic resonance*. Physical Review, 82(4):565, 1951.

- [106] Koksharov, Y. A., D. Pankratov, S. Gubin, I. Kosobudsky, M. Beltran, Y. Khodorkovsky und A. Tishin: *Electron paramagnetic resonance of ferrite nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 89(4):2293–2298, 2001.
- [107] Koo, C., E. A. Zvereva, I. L. Shukaev, M. Richter, M. I. Stratan, A. N. Vasiliev, V. B. Nalbandyan und R. Klingeler: *Static and Dynamic Magnetic Response of Fragmented Haldane-like Spin Chains in Layered  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$* . Journal of the Physical Society of Japan, 85(8):084702, 2016.
- [108] Koo, D. C. Private Korrespondenz, 2018.
- [109] Kornev, I., M. Bichurin, J. P. Rivera, S. Gentil, H. Schmid, A. Jansen und P. Wyder: *Magnetoelectric properties of  $\text{LiCoPO}_4$  and  $\text{LiNiPO}_4$* . Physical Review B, 62(18):12247, 2000.
- [110] Krippendorf, S.: *Thermal expansion in Fe-based pnictides*, 2016.
- [111] Krzystek, J., A. Ozarowski und J. Telser: *Multi-frequency, high-field EPR as a powerful tool to accurately determine zero-field splitting in high-spin transition metal coordination complexes*. Coordination chemistry reviews, 250(17-18):2308–2324, 2006.
- [112] Kugel, G., B. Hennion und C. Carabatos: *Low-energy magnetic excitations in wustite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ )*. Physical Review B, 18(3):1317, 1978.
- [113] Kugel, G., B. Hennion und C. Carabatos: *Magnetic excitation in non-stoichiometric wustite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ )*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 18(5):1049, 1985.
- [114] Kumagai, H., H. Abe, K. Ôno, I. Hayashi, J. Shimada und K. Iwanaga: *Frequency Dependence of Magnetic Resonance in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$* . Physical Review, 99(4):1116, 1955.
- [115] Kurbakov, A. I., A. N. Korshunov, S. Y. Podchezertsev, A. L. Malyshev, M. A. Evstigneeva, F. Damay, J. Park, C. Koo, R. Klingeler, E. A. Zvereva und V. B. Nalbandyan: *Zigzag spin structure in layered honeycomb  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ : A combined diffraction and antiferromagnetic resonance study*. Phys. Rev. B, 96:024417, Jul 2017.
- [116] Lacroix, C., P. Mendels und F. Mila: *Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory*. Springer, 2013.
- [117] Lee, Y. W., T. H. Jang, S. Dissanayake, S. Lee und Y. H. Jeong: *Magnetism and magnetoelectricity in the polar oxide  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$* . EPL (Europhysics Letters), 113(2):27007, 2016.
- [118] Lerch, M., H. Boysen, R. Neder, F. Frey und W. Laqua: *Neutron scattering investigation of the high temperature phase transition in  $\text{NiTiO}_3$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 53(9):1153–1156, 1992.
- [119] Lewtas, H., A. Boothroyd, M. Rotter, D. Prabhakaran, H. Müller, M. Le, B. Roessli, J. Gavilano und P. Bourges: *Magnetic excitations in multiferroic  $\text{LuMnO}_3$  studied by inelastic neutron scattering*. Physical Review B, 82(18):184420, 2010.
- [120] Li, J., V. O. Garlea, J. L. Zarestky und D. Vaknin: *Spin-waves in antiferromagnetic single-crystal  $\text{LiFePO}_4$* . Physical Review B, 73(2):024410, 2006.

- 
- [121] Li, J., W. Tian, Y. Chen, J. L. Zarestky, J. W. Lynn und D. Vaknin: *Antiferromagnetism in the magnetoelectric effect single crystal  $\text{LiMnPO}_4$* . Physical Review B, 79(14):144410, 2009.
- [122] Li, P. H. Y., R. F. Bishop, D. J. J. Farnell und C. E. Campbell: *Phase diagram of a frustrated Heisenberg antiferromagnet on the honeycomb lattice: The  $J_1$ - $J_2$ - $J_3$  model*. Phys. Rev. B, 86:144404, Oct 2012.
- [123] Liang, G., K. Park, J. Li, R. E. Benson, D. Vaknin, J. T. Markert und M. C. Croft: *Anisotropy in magnetic properties and electronic structure of single-crystal  $\text{LiFePO}_4$* . Physical Review B, 77(6):064414, 2008.
- [124] Linzer, M.: *Line Parameters of Lorentzian Curves Containing Arbitrary Mixtures of Absorption and Dispersion*. Journal of Applied Physics, 40(1):372–376, 1969.
- [125] Locher, P. und S. Geschwind: *Electron-Nuclear Double Resonance of  $\text{Ni } 61$  in  $\text{Al } 2 \text{ O } 3$  and Variation of hfs Through an Inhomogeneous Line Due to Random Crystal Fields*. Physical Review Letters, 11(7):333, 1963.
- [126] Low, W. und E. Offenbacher: *Electron spin resonance of magnetic ions in complex oxides: Review of ESR results in rutile, perovskites, spinels, and garnet structures*. In: *Solid state physics*, Bd. 17, S. 135–216. Elsevier, 1965.
- [127] Low, W. und M. Weger: *Paramagnetic resonance and optical spectra of divalent iron in cubic fields. I. theory*. Physical Review, 118(5):1119, 1960.
- [128] Low, W. und M. Weger: *Paramagnetic resonance and optical spectra of divalent iron in cubic fields. II. Experimental results*. Physical Review, 118(5):1130, 1960.
- [129] Lu, X., H. Wei, H. C. Chiu, R. Gauvin, P. Hovington, A. Guerfi, K. Zaghib und G. P. Demopoulos: *Rate-dependent phase transitions in  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  cathode nanocrystals*. Scientific reports, 5:8599, 2015.
- [130] Machado, F., P. Ribeiro, J. Holanda, R. Rodríguez-Suárez, A. Azevedo und S. Rezende: *Spin-flop transition in the easy-plane antiferromagnet nickel oxide*. Physical Review B, 95(10):104418, 2017.
- [131] Marfunin, A. S.: *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [132] Marshall, S., T. Kikuchi und A. Reinberg: *Paramagnetic Resonance Absorption of Divalent Nickel in  $\alpha$ - $\text{Al } 2 \text{ O } 3$  Single Crystal*. Physical Review, 125(2):453, 1962.
- [133] Maryasin, V. und M. Zhitomirsky: *Triangular antiferromagnet with nonmagnetic impurities*. Physical review letters, 111(24):247201, 2013.
- [134] Maurya, R., N. Singh, S. Pandey und R. Bindu: *Evidence of spin lattice coupling in  $\text{MnTiO}_3$ : An x-ray diffraction study*. EPL (Europhysics Letters), 110(2):27007, 2015.
- [135] Mays, J. M.: *Nuclear Magnetic Resonances and Mn-OPO-Mn Superexchange Linkages in Paramagnetic and Antiferromagnetic  $\text{LiMnPO}_4$* . Physical Review, 131(1):38, 1963.
- [136] Mercier, M.: *Thèse de doctorat d’Etat*. Dissertation, Faculté des Sciences, Université de Grenoble, 1969.

- [137] Mercier, M., J. Gareyte und E. Bertaut: *UNE NOUVELLE FAMILLE DE CORPS MAGNETOELECTRIQUES-LIMPO<sub>4</sub> (M=MN,CO,NI)*. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie B, 264(13):979, 1967.
- [138] Mitchell, W.M.: *Why the semiconductor industry will soon abandon its pursuit of Moore's law. Now things could get a lot more interesting*. Nature, 530:144–147, 2016.
- [139] Moore, G.E.: *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics 38 (8): 114–117, 1965.
- [140] Moriya, T.: *Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism*. Physical Review, 120(1):91, 1960.
- [141] Morrish, A. H.: *Canted antiferromagnetism: hematite*. World Scientific, 1994.
- [142] Morrison, B. R., A. Morrish und G. Troup: *High-Field Antiferromagnetic Resonance in  $\alpha$ -Fe<sub>203</sub>*. physica status solidi (b), 56(1):183–195, 1973.
- [143] Morrison, C.: *Classical Point-Charge Model*. In: *Angular Momentum Theory Applied to Interactions in Solids*, S. 111–118. Springer, 1988.
- [144] Munaò, I., E. A. Zvereva, O. S. Volkova, A. N. Vasiliev, A. R. Armstrong und P. Lightfoot: *NaFe<sub>3</sub>(HPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>((H,F)PO<sub>2</sub>OH)<sub>6</sub>: a potential cathode material and a novel ferrimagnet*. Inorganic chemistry, 55(5):2558–2564, 2016.
- [145] Nagamiya, T., K. Yosida und R. Kubo: *Antiferromagnetism*. Advances in Physics, 4(13):1–112, 1955.
- [146] Neef, C.: *Züchtung und Untersuchung von LiMPO<sub>4</sub> und Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> (M = Mn, Fe, Co) Mikro- und Makrokristallen*. Dissertation, Universität Heidelberg, 2016.
- [147] Neef, C., H. Wadepohl, H. P. Meyer und R. Klingeler: *High-pressure optical floating-zone growth of Li(Mn<sub>F</sub>e)PO<sub>4</sub> single crystals*. Journal of Crystal Growth, 462:50–59, 2017.
- [148] Nēmec, P., M. Fiebig, T. Kampfrath und A. V. Kimel: *Antiferromagnetic optospintronics*. Nature Physics, S. 1, 2018.
- [149] Newman, D. und B. Ng: *The superposition model of crystal fields*. Reports on Progress in Physics, 52(6):699, 1989.
- [150] Newnham, R., J. Fang und R. Santoro: *Crystal structure and magnetic properties of CoTiO<sub>3</sub>*. Acta Crystallographica, 17(3):240–242, 1964.
- [151] Nishimura, S. i., S. Hayase, R. Kanno, M. Yashima, N. Nakayama und A. Yamada: *Structure of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>*. Journal of the American Chemical Society, 130(40):13212–13213, 2008.
- [152] Nolting, W. und A. Ramakanth: *Quantum theory of magnetism*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [153] Okubo, S., H. Wada, H. Ohta, T. Tomita, M. Fujisawa, T. Sakurai, E. Ohmichi und H. Kikuchi: *Anomalous Spin Dynamics Observed by High-Frequency ESR in Honeycomb Lattice Antiferromagnet InCu<sub>2/3</sub>V<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>*. Journal of the Physical Society of Japan, 80(2):023705, 2011.

- 
- [154] Özdemir, Ö., D. J. Dunlop und T. S. Berquo: *Morin transition in hematite: size dependence and thermal hysteresis*. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(10), 2008.
  - [155] Padhi, A. K., K. S. Nanjundaswamy und J. B. Goodenough: *Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries*. *Journal of the electrochemical society*, 144(4):1188–1194, 1997.
  - [156] Pankhurst, Q., C. Johnson und M. Thomas: *A Mossbauer study of magnetic phase transitions in  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  crystals*. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19(35):7081, 1986.
  - [157] Park, J.: *High-frequency EPR studies on metal-organic systems and transition metal compounds*. Dissertation, Universität Heidelberg, 2015.
  - [158] Park, M., X. Zhang, M. Chung, G. B. Less und A. M. Sastry: *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*. *Journal of Power Sources*, 195(24):7904–7929, 2010.
  - [159] Pincus, P.: *Theory of Magnetic Resonance in  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$* . *Physical Review Letters*, 5(1):13, 1960.
  - [160] Politaev, V., V. Nalbandyan, A. Petrenko, I. Shukaev, V. Volotchaev und B. Medvedev: *Mixed oxides of sodium, antimony (5+) and divalent metals (Ni, Co, Zn or Mg)*. *Journal of solid state chemistry*, 183(3):684–691, 2010.
  - [161] Pommer, J., V. Kataev, K. Y. Choi, P. Lemmens, A. Ionescu, Y. Pashkevich, A. Freimuth und G. Güntherodt: *Interplay between structure and magnetism in the spin-chain compound  $(\text{Cu,Zn})_2\text{V}_2\text{O}_7$* . *Physical Review B*, 67(21):214410, 2003.
  - [162] Ponomarenko, L., A. Vasil'ev, E. Antipov und Y. A. Velikodny: *Magnetic properties of  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$* . *Physica B: Condensed Matter*, 284:1459–1460, 2000.
  - [163] Poole, C. P. und H. A. Farach: *Lineshapes in electron spin resonance*. *Bull. Magn. Reson*, 1(4):162–194, 1979.
  - [164] Povarov, K. Y., A. Smirnov und C. Landee: *Switching of anisotropy and phase diagram of the Heisenberg square-lattice  $S = 1/2$  antiferromagnet  $\text{Cu}(\text{pz})_2(\text{ClO}_4)_2$* . *Physical Review B*, 87(21):214402, 2013.
  - [165] Pryce, M.: *Spin-spin interaction within paramagnetic ions*. *Physical Review*, 80(6):1107, 1950.
  - [166] Rado, G. und H. Suhl: *MAGNETISM [Vol 3-]*. 1963.
  - [167] Ran, K., J. Wang, W. Wang, Z. Y. Dong, X. Ren, S. Bao, S. Li, Z. Ma, Y. Gan, Y. Zhang *et al.*: *Spin-Wave Excitations Evidencing the Kitaev Interaction in Single Crystalline  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$* . *Physical review letters*, 118(10):107203, 2017.
  - [168] Rau, J. G., E. K. H. Lee und H. Y. Kee: *Generic spin model for the honeycomb iridates beyond the Kitaev limit*. *Physical review letters*, 112(7):077204, 2014.
  - [169] Rezende, S. M.: *The antiferromagnetic spin flop boundary in  $\text{FeF}_2$* . *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 11(16):L701, 1978.

- [170] Rivera, J. P.: *The linear magnetoelectric effect in  $\text{LiCoPO}_4$  Revisited*. Ferroelectrics, 161(1):147–164, 1994.
- [171] Robinson, P., J. Hughes und M. Malinconico: *Blossite,  $\alpha\text{-Cu}_2^{2+}\text{V}_2^{5+}\text{O}_7$ , a new fumarolic sublimate from Izalco volcano, El Salvador*. American Mineralogis, 72:379, 1987.
- [172] Roth, W.: *Multispin axis structures for antiferromagnets*. Physical Review, 111(3):772, 1958.
- [173] Rousse, G., J. Rodriguez-Carvajal, S. Patoux und C. Masquelier: *Magnetic structures of the triphylite  $\text{LiFePO}_4$  and of its delithiated form  $\text{FePO}_4$* . Chemistry of materials, 15(21):4082–4090, 2003.
- [174] Ruan, M., Z. Ouyang, Y. Guo, J. Cheng, Y. Sun, Z. Xia, G. Rao, S. Okubo und H. Ohta: *Disappearance of Ising nature in  $\text{Ca}_3\text{ZnMnO}_6$  studied by high-field ESR*. Journal of Physics: Condensed Matter, 26(23):236001, 2014.
- [175] Rudowicz, C.: *Clarification of the confusion concerning the crystal-field quantities vs the zero-field splitting quantities in magnetism studies: Part II—Survey of literature dealing with model studies of spin systems*. Physica B: Condensed Matter, 403(13-16):2312–2330, 2008.
- [176] Rudowicz, C. und H. Sung: *Can the electron magnetic resonance (EMR) techniques measure the crystal (ligand) field parameters?* Physica B: Condensed Matter, 300(1-4):1–26, 2001.
- [177] Saiki, K.: *Spin-Reorientation and Antiferromagnetic Resonance in the Low Temperature Phase of Perovskite Crystal  $\text{KMnF}_3$* . Journal of the Physical Society of Japan, 38(2):373–382, 1975.
- [178] Saiki, K. und H. Yoshioka: *Spin reorientation in the low temperature phase of  $\text{KMnF}_3$* . Solid State Communications, 15(6):1067–1070, 1974.
- [179] Sánchez-Andújar, M., S. Yáñez-Vilar, J. Mira, N. Biskup, J. Rivas, S. Castro-García und M. Señarís-Rodríguez: *Role of the magnetic ordering on the dielectric response of  $M_2\text{V}_2\text{O}_7$  ( $M=\text{Co}$  and  $\text{Cu}$ ) divanadates*. Journal of Applied Physics, 109(5):054106, 2011.
- [180] Sannigrahi, J., S. Bhowal, S. Giri, S. Majumdar und I. Dasgupta: *Exchange-striction induced giant ferroelectric polarization in copper-based multiferroic material  $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$* . Physical Review B, 91(22):220407, 2015.
- [181] Santoro, R.: *Magnetic properties of  $\text{LiCoPO}_4$  and  $\text{LiNiPO}_4$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 27:1192–1193, 1966.
- [182] Santoro, R. und R. Newnham: *Antiferromagnetism in  $\text{LiFePO}_4$* . Acta Crystallographica, 22(3):344–347, 1967.
- [183] Schmidt, W., R. Berthelot, A. Sleight und M. Subramanian: *Solid solution studies of layered honeycomb-ordered phases  $\text{O}3\text{-Na}_3\text{M}_2\text{SbO}_6$  ( $M=\text{Cu}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$ )*. Journal of Solid State Chemistry, 201:178–185, 2013.

- 
- [184] Schumann, O.: *The Cologne Laue Indexation Program*. Gnu general public license, 2008.
- [185] Sharma, R., T. Das und R. Orbach: *Zero-field splitting of S-state ions. I. Point-multipole model*. Physical Review, 149(1):257, 1966.
- [186] Sharma, R., T. Das und R. Orbach: *Zero-Field Splitting of S-State Ions. II. Overlap and Covalency Model*. Physical Review, 155(2):338, 1967.
- [187] Sharma, R., T. Das und R. Orbach: *Zero-field splitting of S-state ions. III. Corrections to parts I and II and application to distorted cubic crystals*. Physical Review, 171(2):378, 1968.
- [188] Shiba, H., Y. Ueda, K. Okunishi, S. Kimura und K. Kindo: *Exchange interaction via crystal-field excited states and its importance in CsCoCl<sub>3</sub>*. Journal of the Physical Society of Japan, 72(9):2326–2333, 2003.
- [189] Shirane, G., P. SJ und Y. Ishikawa: *Neutron diffraction study of antiferromagnetic MnTiO<sub>3</sub> and NiTiO<sub>3</sub>*. Journal of the Physical Society of Japan, 14(10):1352–1360, 1959.
- [190] Shirata, Y., H. Tanaka, A. Matsuo und K. Kindo: *Experimental realization of a spin-1/2 triangular-lattice Heisenberg antiferromagnet*. Physical review letters, 108(5):057205, 2012.
- [191] Singh, Y. und P. Gegenwart: *Antiferromagnetic Mott insulating state in single crystals of the honeycomb lattice material Na<sub>2</sub>IrO<sub>3</sub>*. Physical Review B, 82(6):064412, 2010.
- [192] Sirisopanaporn, C., C. Masquelier, P. G. Bruce, A. R. Armstrong und R. Dominko: *Dependence of Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> electrochemistry on structure*. Journal of the American Chemical Society, 133(5):1263–1265, 2010.
- [193] Sizanov, A. V. und A. V. Syromyatnikov: *Antiferromagnet with two coupled antiferromagnetic sublattices in a magnetic field*. Journal of Physics: Condensed Matter, 23(14):146002, 2011.
- [194] Skourski, Y., M. Kuz'min, K. Skokov, A. Andreev und J. Wosnitzer: *High-field magnetization of Ho<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>*. Physical Review B, 83(21):214420, 2011.
- [195] Smart, J., G. Rado und H. Shul: *Magnetism, vol. 3*, 1963.
- [196] Smirnov, A., T. Soldatov, O. Petrenko, A. Takata, T. Kida, M. Hagiwara, A. Y. Shapiro und M. Zhitomirsky: *Order by Quenched Disorder in the Model Triangular Antiferromagnet RbFe(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*. Physical review letters, 119(4):047204, 2017.
- [197] Spachmann, S. Private Korrespondenz, 2018.
- [198] Stancil, D. D. und A. Prabhakar: *Spin waves*. Springer, 2009.
- [199] Stevens, K.: *Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions*. Proceedings of the Physical Society. Section A, 65(3):209, 1952.

- [200] Stickler, J. J., S. Kern, A. Wold und G. Heller: *Magnetic resonance and susceptibility of several ilmenite powders*. Physical Review, 164(2):765, 1967.
- [201] Svistov, L., A. Smirnov, L. Prozorova, O. Petrenko, L. Demianets und A. Y. Shapiro: *Quasi-two-dimensional antiferromagnet on a triangular lattice  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$* . Physical Review B, 67(9):094434, 2003.
- [202] Takeyama, S., R. Sakakura, Y. H. Matsuda, A. Miyata und M. Tokunaga: *Precise magnetization measurements by parallel self-compensated induction coils in a vertical single-turn coil up to 103 T*. Journal of the Physical Society of Japan, 81(1):014702, 2011.
- [203] Tanaka, H., T. Ono, S. Maruyama, S. Teraoka, K. Nagata, H. Ohta, S. Okubo, S. Kimura, T. Kambe, H. Nojiri *et al.*: *Electron spin resonance in triangular antiferromagnets*. Journal of the Physical Society of Japan, 72(Suppl. B):84–98, 2003.
- [204] Tarascon, J. M. und M. Armand: *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. In: *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, S. 171–179. World Scientific, 2011.
- [205] Thomas, J.: *Lithium batteries: A spectacularly reactive cathode*. Nature materials, 2(11):705, 2003.
- [206] Tian, W., J. Li, H. Li, J. W. Lynn, J. L. Zarestky und D. Vaknin: *Neutron scattering studies of  $\text{LiCoPO}_4$  &  $\text{LiMnPO}_4$* . In: *Journal of Physics: Conference Series*, Bd. 251, S. 012005. IOP Publishing, 2010.
- [207] Tian, W., J. Li, J. W. Lynn, J. L. Zarestky und D. Vaknin: *Spin dynamics in the magnetoelectric effect compound  $\text{LiCoPO}_4$* . Physical Review B, 78(18):184429, 2008.
- [208] Toft-Petersen, R., N. H. Andersen, H. Li, J. Li, W. Tian, S. L. Bud'ko, T. B. Jensen, C. Niedermayer, M. Laver, O. Zaharko *et al.*: *Magnetic phase diagram of magnetoelectric  $\text{LiMnPO}_4$* . Physical Review B, 85(22):224415, 2012.
- [209] Toft-Petersen, R., M. Reehuis, T. B. Jensen, N. H. Andersen, J. Li, M. D. Le, M. Laver, C. Niedermayer, B. Klemke, K. Lefmann *et al.*: *Anomalous magnetic structure and spin dynamics in magnetoelectric  $\text{LiFePO}_4$* . Physical Review B, 92(2):024404, 2015.
- [210] Tokura, Y.: *Multiferroics as quantum electromagnets*. Science, 312(5779):1481–1482, 2006.
- [211] Toth, S. und B. Lake: *Linear spin wave theory for single-Q incommensurate magnetic structures*. Journal of Physics: Condensed Matter, 27(16):166002, 2015.
- [212] Tovar, M., D. Rao, J. Barnett, S. Oseroff, J. Thompson, S. Cheong, Z. Fisk, D. Vier und S. Schultz:  *$\text{Eu}_2\text{CuO}_4$ : An anisotropic Van Vleck paramagnet*. Physical Review B, 39(4):2661, 1989.
- [213] Tsirlin, A. A., I. Rousochatzakis, D. Filimonov, D. Batuk, M. Frontzek und A. M. Abakumov: *Spin-reorientation transitions in the Cairo pentagonal magnet  $\text{Bi}_4\text{Fe}_5\text{O}_{13}\text{F}$* . Physical Review B, 96(9):094420, 2017.



- 
- [214] Tsukerblat, B.S.: *Group theory in chemistry and spectroscopy: a simple guide to advanced usage*. Courier Corporation, 2006.
- [215] Turov, E.: *Physical Properties of Magnetically Ordered Crystals*. Akad. Nauk SSSR, Moscow, 1963.
- [216] Ueda, H., H. A. Katori, H. Mitamura, T. Goto und H. Takagi: *Magnetic-Field Induced Transition to the 1/2 Magnetization Plateau State in the Geometrically Frustrated Magnet  $CdCr_2O_4$* . Physical review letters, 94(4):047202, 2005.
- [217] Van Vleck, J. und W. Penney: *The theory of the paramagnetic rotation and susceptibility in manganous and ferric salts*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 17(115):961–987, 1934.
- [218] Varga, T., A. Kumar, E. Vlahos, S. Denev, M. Park, S. Hong, T. Sanehira, Y. Wang, C. Fennie, S. Streiffer *et al.*: *Coexistence of weak ferromagnetism and ferroelectricity in the high pressure  $LiNbO_3$ -type phase of  $FeTiO_3$* . Physical review letters, 103(4):047601, 2009.
- [219] Vasiliev, A., L. Prozorova, L. Svistov, V. Tsurkan, V. Dziom, A. Shuvaev, A. Pimenov und A. Pimenov: *ESR of the quasi-two-dimensional antiferromagnet  $CuCrO_2$  with a triangular lattice*. Physical Review B, 88(14):144403, 2013.
- [220] Vasiliev, A. N., O. S. Volkova, E. A. Zvereva, E. A. Ovchenkov, I. Munaò, L. Clark, P. Lightfoot, E. L. Vavilova, S. Kamusella, H. H. Klauss, J. Werner, C. Koo, R. Klingeler und A. A. Tsirlin: *1/3 magnetization plateau and frustrated ferrimagnetism in a sodium iron phosphite*. Physical Review B, 93(13):134401, 2016.
- [221] Velikov, L., S. Mironov und E. Rudashevskii: *Antiferromagnetic resonance in  $\alpha-Fe_2O_3$  in the absence of an external magnetic field*. Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics, 48:559, 1978.
- [222] Walker, L.: *Magnetostatic modes in ferromagnetic resonance*. Physical Review, 105(2):390, 1957.
- [223] Wang, K., J. M. Liu und Z. Ren: *Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders*. Advances in Physics, 58(4):321–448, 2009.
- [224] Wang, L., J. Werner, A. Ottmann, R. Weis, M. Abdel-Hafiez, J. Sannigrahi, S. Majumdar, C. Koo und R. Klingeler: *Magnetoelastic coupling and ferromagnetic-type in-gap spin excitations in multiferroic  $\alpha-Cu_2V_2O_7$* . New Journal of Physics, 2018.
- [225] Wangsness, R. K.: *Sublattice effects in magnetic resonance*. Physical Review, 91(5):1085, 1953.
- [226] Watanabe, H., H. Yamauchi und H. Takei: *Magnetic anisotropies in  $MTiO_3$  ( $M = Co, Ni$ )*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 15:549–550, 1980.
- [227] Weber, B.: *Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends*. Springer-Verlag, 2014.
- [228] Wei, R.: *Thermische Ausdehnung und Magnetostriktion von  $\alpha-Cu_2V_2O_7$* , 2016.

- [229] Werner, J., W. Hergett, M. Gertig, J. Park, C. Koo und R. Klingeler: *Anisotropy-governed competition of magnetic phases in the honeycomb quantum magnet  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  studied by dilatometry and high-frequency ESR*. Phys. Rev. B, 95:214414, Jun 2017.
- [230] Werner, J., W. Hergett, J. Park, C. Koo, E. Zvereva, A. Vasiliev und R. Klingeler: *The decisive role of magnetic anisotropy in honeycomb layered  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$  and  $\text{Na}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$* . Preprint submitted to Advances in Magnetism at the Joint European Magnetic Symposia 2018 (JEMS2018) July 25, 2018.
- [231] Werner, J., C. Koo, R. Klingeler, A. N. Vasiliev, Y. A. Ovchenkov, A. S. Polovkova, G. V. Raganyan und E. A. Zvereva: *Magnetic anisotropy and the phase diagram of chiral  $\text{MnSb}_2\text{O}_6$* . Phys. Rev. B, 94:104408, Sep 2016.
- [232] Wybourne, B.: *Use of Relativistic Wavefunctions in Crystal-Field Theory*. The Journal of Chemical Physics, 43(12):4506–4507, 1965.
- [233] Yamaguchi, H., S. Kimura, R. Ishii, S. Nakatsuji und M. Hagiwara: *Electron Spin Resonance in the Quasi-Two-Dimensional Triangular-Lattice Antiferromagnet  $\text{Rb}_4\text{Mn}(\text{MoO}_4)_3$* . Journal of the Physical Society of Japan, 80(6):064705, 2011.
- [234] Yang, J., J. Zheng, X. Kang, G. Teng, L. Hu, R. Tan, K. Wang, X. Song, M. Xu, S. Mu *et al.*: *Tuning structural stability and lithium-storage properties by d-orbital hybridization substitution in full tetrahedron  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  nanocrystal*. Nano energy, 20:117–125, 2016.
- [235] Ye, F., Y. Ren, Q. Huang, J. A. Fernandez-Baca, P. Dai, J. Lynn und T. Kimura: *Spontaneous spin-lattice coupling in the geometrically frustrated triangular lattice antiferromagnet  $\text{CuFeO}_2$* . Physical Review B, 73(22):220404, 2006.
- [236] Yiu, Y., M. D. Le, R. Toft-Petersen, G. Ehlers, R. J. McQueeney und D. Vaknin: *Hybrid excitations due to crystal field, spin-orbit coupling, and spin waves in  $\text{LiFePO}_4$* . Physical Review B, 95(10):104409, 2017.
- [237] Zherlitsyn, S., A. Bianchi, T. Herrmannsdoerfer, F. Pobell, Y. Skourski, A. Sytcheva, S. Zvyagin und J. Wosnitzer: *Coil design for non-destructive pulsed-field magnets targeting 100 T*. IEEE transactions on applied superconductivity, 16(2):1660–1663, 2006.
- [238] Zvereva, E. A., M. A. Evstigneeva, V. B. Nalbandyan, O. A. Savelieva, S. A. Ibragimov, O. S. Volkova, L. I. Medvedeva, A. N. Vasiliev, R. Klingeler und B. Buechner: *Monoclinic honeycomb-layered compound  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ : preparation, crystal structure and magnetic properties*. Dalton Trans., 41:572–580, 2012.
- [239] Zvereva, E. A., O. A. Savelieva, Y. D. Titov, M. A. Evstigneeva, V. B. Nalbandyan, C. N. Kao, J. Y. Lin, I. A. Presniakov, A. V. Sobolev, S. A. Ibragimov, M. Abdel-Hafez, Y. Krupskaya, C. Jähne, G. Tan, R. Klingeler, B. Büchner und A. N. Vasiliev: *A new layered triangular antiferromagnet  $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$ : spin order, field-induced transitions and anomalous critical behavior*. Dalton Trans., 42:1550–1566, 2013.

- [240] Zvereva, E. A., M. I. Stratan, Y. A. Ovchenkov, V. B. Nalbandyan, J. Y. Lin, E. L. Vavilova, M. F. Iakovleva, M. Abdel-Hafiez, A. V. Silhanek, X. J. Chen, A. Strop-  
pa, S. Picozzi, H. O. Jeschke, R. Valentí und A. N. Vasiliev: *Zigzag antiferromagne-  
tic quantum ground state in monoclinic honeycomb lattice antimonates  $A_3Ni_2SbO_6$*   
( $A=Li,Na$ ). Phys. Rev. B, 92:144401, Oct 2015.
- [241] Zvyagin, S., J. Wosnitzer, A. Kolezhuk, V. Zapf, M. Jaime, A. Paduan-Filho, V. Glaz-  
kov, S. Sosin und A. Smirnov: *Spin dynamics of  $NiCl_2-4SC(NH_2)_2$  in the field-  
induced ordered phase*. Physical Review B, 77(9):092413, 2008.



# Danksagung

Ich bedanke mich bei allen Personen, die zu der Fertigstellung meiner Doktorarbeit beigetragen haben. Ich danke Prof. Dr. Rüdiger Klingeler für die herausragende Betreuung, die vielen Diskussionen und die Politik der offenen Bürotür. Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Maurits W. Haverkort für die Übernahme meines Zweitgutachtens. Ich möchte mich ebenfalls bei Dr. Anja Wolter-Giraud und Sebastian Gaß vom Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden bedanken, die mir die VSM-Messungen ermöglichten. Für die Unterstützung bei Messungen in gepulsten Feldern am Hochfeld-Magnetlabor Dresden und die Geduld bei der Beantwortung unzähliger Fragen möchte ich mich bei Dr. Iurii Scurschii, Dr. Sergei Zvyagin und Dr. Alexey Ponomaryov bedanken. Ich bedanke mich bei Dr. Marion Kerscher für die Unterstützung bei X-Band Messungen. Ich bedanke mich bei den Chemikern und Kristallzüchtern, die die untersuchten Proben herstellten. Besonders zu nennen sind hier Dr. Christoph Neef und Kaustav Dey aus der F25. Ich danke Prof. Dr. Rüdiger Klingeler, Dr. Alexander Ottmann, Sven Sauerland, Waldemar Hergett und Dr. Ines Werner für wertvolle Korrekturvorschläge zur Verbesserung dieser Arbeit. Ich bedanke mich bei der Feinmechanikwerkstatt und Rudolf Eitel für schnelle und kompetente Hilfe bei technischen Problem. Ich möchte auch den nicht alltäglichen Bürokollegen Dr. Alexander Ottmann und Fabian Billert für die langen Diskussionen danken, natürlich danke ich auch allen anderen (ehemaligen) Mitgliedern der F25 für die familiäre Arbeitsumgebung. Die Arbeit wurde durch die HGSFP and IMPRS-QD unterstützt.

Mein Dank geht auch an meine guten Freunde, die mich nur hängen lassen wenn der Grigri klemmt. Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Eltern Ines und Volkmarr bedanken, die mir in jeder Lebenslage zur Seite stehen und mich immer tatkräftig unterstützen.